BnF Gallica

Annalen der Physik

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

{BnF Gallica

Spindler, Paul (de Chemnitz). Auteur du texte. Annalen der Physik. 1834.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :
- La réutilisation non commerciale de ces contenus ou dans le cadre d'une publication académique ou scientifique est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source des contenus telle que précisée ci-après : « Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France » ou « Source gallica.bnf.fr / BnF ».
- La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service ou toute autre réutilisation des contenus générant directement des revenus : publication vendue (à l'exception des ouvrages académiques ou scientifiques), une exposition, une production audiovisuelle, un service ou un produit payant, un support à vocation promotionnelle etc.

CLIQUER ICI POUR ACCÉDER AUX TARIFS ET À LA LICENCE

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

- des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
- des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter
utilisation.commerciale@bnf.fr.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXII.

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

ZWEITE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ZWEITER BAND.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1834.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Zur Notiz: Besonderer Titel für die zweite Reihe.



ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ZWEI UND DREISSIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND ACHTER.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1834.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes XXXII der Annalen der Physik und Chemie.

Seite

I. Untersuchung über die Eigenschaften des Tellurs; von J. J. Berzelius. 1

1) Von der Ausziehung und Reinigung des Tellurs, S. 1. — Eigenschaften des Tellurs, S. 12. — 3) Atomgewicht desselben, S. 14. — 4) Verbindungen mit Sauerstoff, S. 16.

II. Untersuchungen über die arsensauren und phosphorsauren Salze, so wie über die Abänderungen der Phosphorsäure; von Th. Graham. 33

III. Erläuterungen zu den Aufsätzen XXVII und XXVIII des vorherigen Bandes, die Hirn- und Nervenfasern betreffend; von C. Krause. 76

IV. Bemerkung zu einer Berichtigung. 80

IV. Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak; von Heinrich Rose. 81

VI. Ueber die Wirkung des Chlorwasserstoffgases auf Silber in hoher Temperatur, und über die Scheidung durch Cementation; von Boussingault. 99

VII. Untersuchung über die Vorgänge bei der amerikanischen Amalgamation; von Boussingault. 109

VIII. Ueber die Bereitung eines chemisch reinen Kreosots; von J. E. Simon. 119

IX. Das Eisenoxyd, ein neues Antidot der arsenigen Säure; von R. Bunsen. 124

X. Vermischte Notizen. 1) Lichtpolarisation in der Atmosphäre, S. 125. — 2) Linien im Spectrum, S. 128.

XI. Ueber das Amylum; J. Fritzsche. 129

XII. Ueber die Veränderungen, welche Stärkmehl und Gummi durch Säuren erleiden; von Biot und Persoz. 160

505,3
A614

Seite

XIII. Ueber die Diastase und das Dextrin, und über die gewerbliche Anwendung dieser Substanzen; von Payen und Persoz. 174
1) Dumas's Bericht über diese Abhanlung, S. 174 — 2) Auszug aus der Abhandlung selbst, S. 182.
XIV. Ueber Zuckerbildung beim Keimen des Weizens; von Th. de Saussure. 194
XV. Auszug aus einer Abhandlung über die Wirkung verschiedener Säuren auf Dextrin, Rohr-, Milch- und Mannazukker; von Persoz. 207
XVI. Ueber die Wirkungsweise der Salpetersäure auf Eisen; von J. F. W. Herschel. 211
XVII. Regelmäfsig intermittirendes Leuchten des Phosphors; von P. S. Munck af Nordenschöld. 216
XVIII. Auszug aus einer Abhandlung über die Produkte bei Destillation der Aepfelsäure; von Pelouze. 218
XIX. Wiederholte Untersuchung einiger Kupfersalze; von C. Brunner. 221
XX. Lage des amerikanischen Magnetpols. 224
XXI. Ueber das Stickstoffbenzid; von E. Mitscherlich. . . 225
XXII. Ueber die Benzoëschwefelsäure; von Demselben. . . 227
XXIII. Untersuchung des Osmium-Iridiums; von J. Berzelius. 232
XXIV. Preise der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu St. Petersburg. 238
XXV. Einige Bemerkungen über den unterirdischen Lauf des Wassers und über die Absorption von Gasarten durch dasselbe im Innern der Erde; von G. Bischof. 241
XXVI. Betrachtungen über die heifsen Quellen der Cordilleren; von Boussingault. 262
XXVII. Einige Bemerkungen über die Temperatur der Quellen; von A. T. Kupffer. 270
XXVIII. Bemerkungen über die Zunahme der Temperatur in den tieferen Erdschichten; von Demselben. 284
XXIX. Analyse des Allanits von Iglorsoit in Grönland; von Stromeyer. 288

Seite

XXX. Chemisch-physiologische Beiträge; von R. Hermann. 293
XXXI. Notizen. 1) Neues kohlensaures Natron, S. 303. — 2) Cyanwasserstoffäther, S. 304.
XXXII. Vorläufiger Bericht von erneuten Untersuchungen über Xanthogen-Verbindungen; von W. C. Zeise. 305
XXXIII. Ueber einige Producte der Steinkohlendestillation; von F. F. Runge. (Zweite Fortsetzung.) 308
XXXIV. Ueber einige Producte der Steinkohlendestillation; von Demselben. (Dritte Fortsetzung.) 328
XXXV. Untersuchungen des Hrn. Scheibler in Crefeld über die sogenannten Schwebungen; dargestellt von A. Röber. 333
XXXVI. Ueber die Ursache der schnellen Abnahme der Wirkung der Elektrisirmaschinen in feuchter Luft; von P. S. Munck af Rosenschöld. 362
XXXVII. Ueber das chemisch verschiedene Verhalten quantitativ verschieden zusammengesetzter Stoffverbindungen gegen das Sonnenlicht; von G. Suckow. 387
XXXVIII. Ueber das Arsenikníckel von Riegelsdorf in Hessen; J. C. Booth. 395
XXXIX. Krystallform des Eises; von D. Brewster. . . . 399
XL. Fünfte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Michael Faraday. 401
XLI. Ueber die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure; von Richard Marchand. 454
XLII. Bemerkungen über Phosphor und Phosphorwasserstoff; von Heinrich Rose. 467
XLIII. Zusammensetzung des Schweinfurter Grün; von E. Ehrmann. 473
XLIV. Ueber eine verbesserte Construction von Luftpumpen; von Friedrich Mohr. 476
XLV. Diamanten in Algier. 480
XLVI. Ueber den Pollen der Pflanzen und das Pollenin; von Julius Fritzsche. 481
XLVII. Untersuchungen des Hrn. Scheibler in Crefeld über

Seite

die sogenannten Schwebungen; dargestellt von A. Röber. (Schlufs.) 492
Zusatz des Herausgebers. 520
XLVIII. Experimental-Untersuchungen über Elektro-Magnetismus und Magneto-Elektricität; von W. Ritchie. . . . 529
XLIX. Ueber das Phänomen der zufälligen Farben; von Plateau. 543
L. Ueber den Höhenunterschied zwischen dem schwarzen und kaspischen Meere. 554
LI. Vorläufiger Bericht über verschiedene, in Göttingen angestellte magnetische Beobachtungen. 562
Zusatz. 569
LII. Vorläufige Notiz über das Verhalten der atmosphärischen Luft und des Wassers bei der Oxydation der Metalle; von P. A. v. Bonsdorff. 572
LIII. Ueber die Zusammensetzung der Hippursäure; von J. Liebig. 573
LIV. Phosphorsaurer Kalk in den Zähnen, und Kieselerde in dem Panzer von Infusorien. 574
LV. Ueber das Fluor; von Aimé. 576
LVI. Ueber die Eigenschaften des Tellurs; von J. J. Berzelius. (Schlufs.) 577
Tellursaure Salze, S. 577. — Tellurigsaure Salze, S. 599. — Haloïdsalze des Tellurs, S. 609. — Salze mit telluriger Säure als Basis, S. 624.
LVII. Ueber die Beseitigung des schädlichen Raums in den Luftpumpen; von G. F. Pohl. 628
LVIII. Stroboskopische Scheiben, Phaenakistikop, Phantaskop 636
LIX. Ueber die Eigenschaften des Daedaleums, eines neuen auf optischer Täuschung beruhenden Instruments; von W. G. Horner. 650
LX. Der Farbenkreisel von Busolt. 656
LXI. Princip und Construction des Actinometers. 661
LXII. Ueber die Aetheroxalsäure. 664

1834. ANNALEN No. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXII.

I. *Untersuchung über die Eigenschaften des Tellurs; von J. J. Berzelius.*

(*Kongl. Vetensk. Acad. Handl. för* 1833)[1].

Wie bekannt, ist dieses Metall bisher so sparsam vorgekommen, dafs es aus diesem Grunde nicht zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht werden konnte. Die spätere Auffindung des Tellursilbers in Sibirien und des Tellurwismuths in Schemnitz versprach das Tellur den Chemikern zugänglicher zu machen. Das zu den folgenden Versuchen angewandte Tellur ist aus Tellurwismuth gezogen worden, welches ich dem Bergrath Wehrle in Schemnitz zu danken habe. Die Analogie des Tellurs mit dem Schwefel und Selen hatte schon längst in mir den Wunsch erregt, es näher zu untersuchen.

1) Von der Ausziehung und Reinigung des Tellurs.

Von den vielen Methoden, welche bisher zur Reinigung und Ausziehung des Tellurs vorgeschlagen worden sind, hat ohne Zweifel keine ein von fremdartigen Beimengungen freies Metall geliefert. Von der Ausziehung desselben will ich hier nur die aus dem Tellurwismuth und Tellursilber beschreiben, den beiden Mineralien, aus denen es gegenwärtig in gröfster Menge erhalten wird.

Aus dem *Tellurwismuth* kann das Tellur sicherlich mittelst Auflösung in Königswasser erhalten werden; da aber beider Metalle Oxyde so leicht durch Verdünnung niedergeschlagen werden, so führt diese Ausziehungsmethode grofse Schwierigkeiten mit sich. Vermischt man

1) Ein kurzer Abrifs von dieser Untersuchung wurde den Lesern bereits in dies. Annal. Bd. XXVIII S. 392 mitgetheilt. *P.*

die saure Lösung mit ätzendem Kali in grofsem Ueberschufs, so erhält man zwar das Telluroxyd aufgelöst im Kali; allein das Wismuthoxyd, welches dabei niederfällt, hält viel Telluroxyd in Verbindung zurück, welches durch abermalige Behandlung mit Kali wohl vermindert, aber nicht vollkommen ausgezogen werden kann.

Einen einfacheren Weg zur Trennung beider Metalle liefert die Eigenschaft des Tellurs, mit Kalium und Natrium eine lösliche Verbindung zu bilden. Diese erhält man, wenn man trocknes kohlensaures Alkali ganz genau mit fein gepülvertem Tellurwismuth mischt, mit Olivenöl zu einem steifen Teige anrührt, und diesen in einen Porcellantiegel legt, der mit einem Deckel bedeckt werden kann. Man erhitzt nun den Tiegel zwischen glühenden Kohlen, anfangs, so lange das Oel noch nicht in Kohle verwandelt worden ist, ganz gelinde, später aber, wenn man am Rande des Deckels kein Gas mehr brennen sieht, eine Weile bis zur vollen Weifsgluth, worauf man ihn dann langsam erkalten läfst. Man hat nun eine poröse Masse von dunkelbrauner Farbe, welche man in einem trocknen Mörser eiligst pülvert, dann auf ein trocknes Filtrum bringt und daselbst mit kochendem Wasser übergiefst, mittelst Anbringung einer solchen Waschflasche, wie ich im Lehrbuch der Chemie [1]) beschrieben habe, und die den Zweck hat, das Waschwasser rein auf die Lösung zu bringen, so dafs diese dadurch verhindert wird, mit der Luft in Berührung zu kommen. Das Wasser in dieser Flasche mufs ausgekocht worden, und in einer verschlossenen Flasche erkaltet seyn. Mittelst dieser Vorrichtung kann man das Tellurkalium auswaschen, ohne dafs ein bedeutender Theil davon durch den Zutritt der Luft zersetzt wird. Es geht eine schön rothe Flüssigkeit durch, welche überall, wo sie die Luft erreicht, silberglänzend von Tellur wird, das sich abscheidet, so wie

1) Deutsche Ausgabe, Bd. IV S. 819 und 1080 (auch dies. Annal. Bd. XVIII S. 411).

das Kalium auf Kosten der Luft zu Kali oxydirt wird. Sobald das Durchgehende sich farblos erweist, ist die Masse auf dem Filtrum ausgewaschen. Diese besteht nun aus Kohle und metallischem Wismuth. Sie hält so wenig Tellur zurück, dafs sie durch abermalige Behandlung, wie zuvor, nichts giebt; und wenn man sie in Königswasser löst, in reines salpetersäurefreies Chlorwismuth verwandelt, und, wie späterhin angegeben werden soll, mit schwefliger Säure behandelt, so erhält man zwar eine geringe Spur Tellur, welche aber nicht den Kosten der Auflösung entspricht, und möglicherweise von dem während des Auswaschens durch den Zutritt der Luft Gefällten herrührt.

Die erhaltene dunkelrothe Lösung enthält Tellurkalium, mehr oder weniger verunreinigt mit Schwefelkalium und Selenkalium, nebst kleinen Quantitäten von Tellurgold, Tellurkupfer, Tellurmangan und Tellureisen. Ueberläfst man die Lösung sich selbst, so bedeckt sie sich auf der Oberfläche mit einer Haut von Tellur, und allmälig, doch sehr langsam, trübt sie sich bis auf den Boden. Treibt man atmosphärische Luft mit einem Blasebalg hindurch, so oxydirt die Masse sich sehr bald. Dabei wird das Kalium in Kali verwandelt und das Tellur fällt in Metallform nieder. Man kann sagen, dafs das Tellur vom Sauerstoff gefällt werde. Beobachtet man das Verhalten der Lösung gegen das Ende dieser Fällung, so sieht man sie eine grüne Farbe annehmen; giefst man dann das Klare ab, so setzt sich nach einer Weile ganz wenig Tellur ab, die Flüssigkeit wird gelb und läfst nichts mehr fallen. Diese grüne Farbe rührt davon her, dafs das Tellur, wenn es in sehr geringer Menge in der Flüssigkeit ist, eine blaue durchscheinende Lösung giebt, welches Blau mit der eigenen gelben Farbe der Flüssigkeit eine grüne Farbe giebt. Deshalb geht die grüne Flüssigkeit, wenn man sie zu filtriren versucht, gelb durch, während Tellur auf dem Filtrirpapier zurückbleibt. Zuweilen ist

auch die rückständige Flüssigkeit schmutzig blafsroth und wird dann in mehren Tagen nicht im Geringsten gefällt. Diefs rührt von aufgelöstem Tellureisen her.

Da, so lange Kali in Ueberschufs ist, der Schwefel und das Selen nicht gefällt, sondern durch den Zutritt der Luft in Säuren verwandelt werden, so erhält man das Tellur auf diese Weise rein von ihnen. Aus der gelben Lösung fällt Salzsäure, Schwefeltellur und Selentellur, welche in der Lösung als tellurschwefliges und tellurseleniges Salz vorhanden waren.

Das aus der alkalischen Lösung gefällte Metall ist ein sehr feines und schweres Pulver. Um daraus das reine Tellur zu erhalten mufs es destillirt werden. Es ist indefs so wenig flüchtig, dafs ich es in einer Porcellanretorte, bei der Hitze, die sich mit den kleinen Zugöfen unserer Laboratorien hervorbringen läfst, nicht habe zum Kochen bringen können. Um die Destillation zu befördern, habe ich folgendes Verfahren angewandt. Ein längliches Porcellangefäfs, welches das Tellur enthielt, wurde in eine weite Porcellanröhre gesetzt, welche in einem abgepafsten Ofen lag und darin bis zum Glühen erhitzt wurde, während ich einen Strom von Wasserstoffgas hindurchleitete. Das Tellur wird in Gas verwandelt und dieses durch das Wasserstoffgas beständig zu den kälteren Theil der Röhre geführt, wo es sich condensirt. Damit das Tellur nach der Condensation herabfliefse, mufs die Röhre eine geringe Neigung haben. Nach einer sehr kurzen Zeit ist der ganze Tellurgehalt abdestillirt und in dem Porcellangefäfs ein kleiner geschmolzener Regulus zurückgeblieben, bestehend aus Tellurgold und Tellurkupfer, mit etwas Tellureisen. Das Destillat ist nun reines Tellur.

Im Allgemeinen kann man sich der Schmelzung mit Kali und Kohle bedienen, um unreines Tellur zu reinigen, besonders wenn es Schwefel, Selen oder Arsenik enthält, welche sich durch Destillation nicht abscheiden lassen. Das Arsenik raucht beim Glühen der Masse fort,

und die beiden andern bleiben, nach der Fällung des Tellurs durch die Luft, aufgelöst in der Flüssigkeit zurück. Das ausgelaugte Kali enthält die basischen Metalle, mit denen das Tellur verunreinigt war, getellurt. Wenn man bei diesem Versuche statt des Oeles Kohlenpulver anwendet, so kann man sogleich die Hitze verstärken; allein die Lösung von Tellurkalium, welche man dann bekommt, enthält Tellurcalcium, und weil die daraus entstehende Kalkerde mit dem Metall niederfällt, mufs dieses dann ausgewaschen werden, erst mit schwacher Salzsäure und dann mit Wasser. Die Menge der Kohle mufs immer so grofs seyn, dafs die Masse bei der Reduction nicht in Flufs kommt, weil sie sonst über den Rand des Tiegels hervorquillt und zum Theil verloren geht.

Aus dem *Tellursilber* erhält man auf die eben angeführte Methode wenig oder gar kein Tellur, weil die Verwandtschaft des Silbers zum Tellur zu stark ist, als dafs das Tellur etwas zur leichteren Reduction des Kaliums beitragen sollte. Um aus dem Tellursilber das Tellur in kleinen oder den in Laboratorien gebräuchlichen Quantitäten auszuziehen, ist es gewifs am zweckmäfsigsten, das Tellursilber in einem schwachen Strom von Chlorgas zu erhitzen. Chlortellur, Chlorschwefel, Chlorselen und eine Spur von Chlorantimon destilliren ab, und wenn endlich das Chlorsilber durchsichtig fliefst, ist die Operation beendigt. Hiebei bildet sich zuerst eine Verbindung von Chlorsilber mit der unlängst von H. Rose entdeckten niederen Chlorungsstufe des Tellurs, als ein schwarzes Liquidum, aus welchem das flüchtige Chlortellur, unter Absorption von Chlorgas allmälig abdestillirt. Das Chlortellur ist nicht sehr flüchtig; man mufs daher den Apparat so eingerichtet haben, dafs es sich ganz dicht dabei verdichten kann, mufs z. B. eine Röhre anwenden, an der zwei Kugeln in dem Abstand von $\frac{1}{2}$ Zoll von einander ausgeblasen sind. Mit dem Ueberschufs des Chlorgases geht der Chlorschwefel und etwas Chlortellur fort, weshalb man das Gas in Wasser leiten mufs. Das er-

haltene Chlortellur wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und, zur Fällung des Tellurs, mit saurem schwefligsauren Kali gefällt. Auf die Einzelheiten dieser Fällmethode werde ich weiterhin wieder zurückkommen. In der Flüssigkeit bleibt etwas Chlorantimon aufgelöst, welches durch Schwefelwasserstoffgas mit rother Farbe gefällt werden kann; es ist indeſs nur eine geringe Spur. Aber das gefällte Tellur ist nicht frei von Selen.

Eine andere Methode, ausführbar im Groſsen an dem Orte, wo das Tellursilber als Silbererz zugutegemacht wird, wäre die, daſs man das Tellursilber bis zu gelindem Glühen erhitzte, in einem so eingerichteten Apparate, daſs das Telluroxyd Gelegenheit hätte von dem, metallisch zurück bleibenden Silber abzurinnen. Dieses lieſse sich leicht in einer Art Muffelofen mit schiefgestellter Muffel ausführen, wenn man die durch die Muffel streichende Luft durch eine lange Röhrenleitung gehen lieſse, damit die fortgerauchte Portion Telluroxyd sich absetzen könnte.

Ich habe auch andere Methoden versucht, aber diese fielen umständlicher und kostspieliger aus. Ich habe z. B. das feingeriebene Tellursilber mit Salpeter und kohlensaurem Kali vermischt, und das Gemenge so lange erhitzt, als sich noch etwas Gasförmiges entwickelte. Das Tellursilber muſste fein zertheilt seyn. Dieſs geschieht ziemlich leicht durch Stoſsen, ohne alles Reiben, und sodann durch Zerreiben in einem Mörser mit Wasser. Auf einen Theil Tellursilber wandte ich an 1 Th. Salpeter und $1\frac{1}{2}$ Th. doppelt-kohlensaures Kali (bei einem Versuch in gröſserem Maſsstabe könnte gewöhnliche geglühte Pottasche angewandt werden). Die Masse wird wohl vermengt und gelinde erhitzt, nicht ganz bis zum Glühen, und in dieser Temperatur erhalten, bis die Zersetzung geschehen ist, was sich dadurch zeigt, daſs die schwarze Farbe in eine rothgraue übergegangen ist. Ich erhitzte das Salz dann zum Glühen, um die Masse vollständig zu zersetzen, die nun aus einem flüssigen Salz und einem porösen zu-

sammenhängenden Skelett von Silber besteht. Im Kleinen stellt man den Versuch am Besten in einem Silbertiegel an; Platintiegel binden an der Innenseite etwas Silber. Für Operationen im Grofsen würden gufseiserne Gefäfse am pafslichsten seyn. Die erhaltene Masse wird mit warmem Wasser ausgewaschen. Die Lösung ist anfangs klar, wird aber beim Erhitzen milchig; man giefst sie vom Silber ab und kocht diefs wohl mit Wasser aus. (Man braucht es, um es völlig rein zu erhalten, nur mit Zusatz von etwas Salpeter und Borax zu schmelzen.) Um aus der trüben Flüssigkeit das Tellur mit geringster Aufopferung von Reagenzien zu erhalten, dunstet man sie zu gröfserer Concentration ein, vermischt sie dann mit Kohlenpulver zu einer dicken Masse, trocknet diese völlig ein, stampft sie darauf in einem Tiegel, bedeckt ihn und glüht ihn nun zur Reduction des Tellurkaliums, welches man auslaugt, und, wie zuvor angegeben ist, behandelt. Die Menge der Kohle mufs so grofs seyn, dafs die Masse nicht in Flufs kommt, weil sie dann übersteigt. Durch Sättigung des Alkalis mit einer Säure nach Auskochung des durch Salpeter und kohlensauren Kali zerlegten Tellursilbers mit Wasser wird blofs ein geringer Theil des Telluroxyds gefällt; mehr erhält man, wenn man die alkalische Flüssigkeit mit Salmiak vermengt und eintrocknet; bei Wiederauflösung des Rückstandes bleibt dann ein in Wasser träglösliches Ammoniaksalz zurück; aber das Tellur folgt noch mit in die Lösung.

Eine andere Methode, welche indefs noch kostspieliger ist, besteht darin, dafs man das feingeriebene Tellurerz in einer Retorte mit Vorlage bis zu seiner vollkommenen Oxydation mit einer salzsäurefreien und etwas starken Salpetersäure behandelt, den Ueberschufs der Salpetersäure bis zur Trockne abdestillirt, das Silbersalz mit Wasser auslaugt, und das ungelöste Telluroxyd nach der zuvor gegebenen Vorschrift mit kohlensaurem Alkali und Oel behandelt. Die rückständige Kohle hält gewöhnlich

immer etwas wieder hergestelltes Tellursilber, welches zugute gemacht werden mufs.

Fällung des Tellurs durch schweflige Säure. Die Auflösung des Telluroxyds in Salzsäure hat die Eigenschaft, dafs sie reducirtes Tellur fallen läfst, wenn man sie in der Wärme mit schwefliger Säure behandelt. Diese, zuerst von Magnus angewandte Reductionsmethode ist für die Versuche von vieler Bequemlichkeit, weil es wenig Methoden giebt, nach welchen sich das Tellur einigermafsen vollständig aus einer Auflösung niederschlagen läfst. Allein auch die Fällung des Tellurs mittelst schwefliger Säure erfordert ihre Vorsichtsmafsregeln, wie ich gleich anführen werde. Ich bediene mich des doppeltschwefligsauren Natrons als Fällmittel. Diefs läfst sich sehr billig bereiten, wenn kohlensaures Natron mit schwefligsaurem Gase, das, nach Knezaurek's Methode, aus concentrirter, mit Kohlenpulver zu einer steifen Grütze angerührter, Schwefelsäure entwickelt worden, gesättigt wird, bis die Flüssigkeit stark und erstickend nach demselben riecht. Die erste Bedingung zu dieser Fällung ist: dafs die Flüssigkeit keine Salpetersäure enthalte. Wenn diefs der Fall ist, so wird zwar anfangs Tellur gefällt, allein nach einer Weile erhitzt sich das Gemenge, Stickstoffoxydgas entweicht unter Aufbrausen, das Tellur löst sich wieder, und wenn die Flüssigkeit sehr concentrirt oder das Gefäfs nicht geräumig genug war, so steigt sie über. Klar geworden, ist die Flüssigkeit rothbraun oder rothgelb, und von einem unbeschreiblich erstickenden Geruch nach salpetriger Säure. Die dunkle Farbe dieser Flüssigkeit scheint von Eisenoxydulsalz herzurühren, welches Stickstoffoxydgas zurückhält. Findet man Salpetersäure in der Flüssigkeit, so thut man immer am Besten, sie auf dem Wasserbade abzudunsten, bis sie vollständig zerstört ist. Dabei geht kein Chlortellur verloren, weil dasselbe bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist.

Ferner ist erforderlich, dafs die Masse hinlänglich

sauer sey. Ist die Säure in der Lösung so nahe gesättigt, dafs Telluroxyd gefällt wird, wenn die Auflösung des schwefligsauren Salzes hinzukommt, so bleibt das Gefällte unzersetzt. Je concentrirter die Flüssigkeit, desto schneller und vollständiger geschieht die Fällung. Gewöhnlich bleibt die vermischte noch kalte Flüssigkeit im ersten Augenblick klar und farblos, dann wird sie bräunlich und durchscheinend, kurz darauf ganz trüb und nun fällt Tellur nieder. Ist dagegen die Flüssigkeit warm, wenn die Salzlösung hinzugesetzt wird, so fängt die Fällung damit an, dafs die Flüssigkeit beim Hindurchsehen schön blau, im Reflex aber grau und trübe wird. Die Ursache zu der ungleichen Farbe unter beiden Umständen ist mir nicht mit Gewifsheit bekannt. Die braune Farbe könnte von einer niederen Oxydationsstufe herrühren, welche in einem Augenblick gebildet und darauf völlig reducirt würde; allein wir werden weiterhin sehen, dafs eine solche Oxydationsstufe sich nicht darstellen läfst. Vermuthlich rührt das Blau davon her, dafs das Metall im Zustande äufserster Zertheilung durchsichtig ist.

Wenn eine Tellurlösung andere, für sich durch schweflige Säure nicht fällbare Metalle enthält, so bleiben diese gröfstentheils ungefällt; allein einige folgen doch dem reducirten Tellur, weil die Metalle eine grofse Verwandtschaft zum Tellur haben, mit dem sie Tellurbasen bilden, und die überwiegende Menge des Tellurs im Fällungsaugenblick trägt dazu bei, eine kleine Portion dieser Metalle von der Säure zu trennen. Silber und Gold werden vollkommen mit dem Tellur gefällt, vom Wismuth schlägt sich eine nicht unbedeutende Menge nieder, eben so vom Kupfer, selbst Eisen findet sich in dem durch schweflige Säure reducirten Tellur. Alle diese Metalle bleiben getellurt zurück, wenn man das Tellur in Wasserstoffgas abdestillirt.

Die mit schwefliger Säure ausgefällte Flüssigkeit wird selten tellurfrei erhalten. Nachdem die Flüssigkeit in der

Kälte klar geworden, trübt sie sich auf's Neue in der Wärme. Wenn sie indefs, hinlänglich concentrirt, mehre Tage lang an einem $+40^{\circ}$ bis 50° C. warmen Ort in einer verkorkten Flasche mit schwefliger Säure in Ueberschufs stehen gelassen wird, so reducirt sich daraus das Tellur allmälig vollständig. Jedenfalls mufs man versuchen, die filtrirte Flüssigkeit nach der Fällung wieder zu concentriren, bis sie stark von Salzsäure raucht, und dann auf's Neue schwefligsaures Alkali hinzusetzen und das Gemenge in einem bedeckten Gefäfse digeriren. Die dabei ausgefällte Flüssigkeit mufs, nach Vertreibung der schwefligen Säure, mit Schwefelwasserstoffgas auf einen Hinterhalt von Tellur oder ein anderes mit diesem Gase fällbares Metall geprüft werden.

Wenn die mit schwefliger Säure ausgefällte Flüssigkeit erhitzt wird, so lange, bis alle schweflige Säure verflüchtigt ist, so wird sie bald wieder tellurhaltig, weil das Tellur in diesem Zustand Sauerstoff aus der Luft absorbirt, wenn es zugleich von Luft und freier Säure getroffen wird. Diefs geschieht noch leichter, beim Kochen der Flüssigkeit, wodurch das Metall beständig an die Oberfläche geführt wird. Das Metall mufs daher von der Flüssigkeit abfiltrirt werden, während diese noch nach schwefliger Säure riecht, und man mufs das Metall nicht einen Augenblick auf dem Filtrum unbedeckt von der Flüssigkeit liegen lassen, weil es sich sonst bald oxydirt und Chlortellur bildet, so dafs das Durchgehende das Durchgegangene trübt, indem das aufgelöste Metall wieder von schwefliger Säure reducirt wird. Man mufs defshalb, ehe die saure Flüssigkeit niedergesunken ist, die Waschflasche aufsetzen.

Das Tellur wird durch die schweflige Säure nicht wie bei Zersetzung des Tellurkaliums durch die Luft als ein schweres Pulver, sondern als eine flockige, voluminöse Masse gefällt, welche beim Trocknen sehr stark zusammenschrumpft und sich etwas oxydirt; diefs läfst sich

nicht am Aussehen erkennen; allein man merkt es leicht, wenn man versucht es zu schmelzen, selbst im Wasserstoffgase; es bildet dabei eine graue schlackige Masse, welche nicht eher zusammenfliefst, als bis die Temperatur so gestiegen ist, dafs auch das Telluroxyd schmilzt.

Tellur und Selen zu trennen. Ich habe bereits angeführt, dafs, wenn das Tellur aus der Lösung des Tellurkaliums gefällt wird, Selen als Selenkalium aufgelöst zurückbleibt. Diefs ist eine Reinigungsmethode, aber man kann keinen Gebrauch von ihr machen, wenn es sich zugleich darum handelt zu bestimmen, wie viel Selen im Tellur enthalten ist. Zu diesem Zwecke oxydirt man eine bestimmte Quantität Tellur mit Salpetersäure und dampft die Flüssigkeit zur Trockne. Den Rückstand löst man in einem grofsen Ueberschufs von reinem Kalihydrat. In diese Lösung leitet man Chlorgas, bis sie völlig damit gesättigt ist, wobei sich der zuerst entstandene Niederschlag allmälig wieder auflöst. Man setzt nun eine Lösung von Chlorbarium hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist selensaurer Baryt. Er kann indefs, wenn das Tellur Schwefel enthält, auch schwefelsauren Baryt einschliefsen; deshalb mufs er, nachdem sein Gewicht bestimmt ist, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt werden. Der selensaure Baryt reducirt sich dabei zu Selenbarium mit einer solchen Heftigkeit, dafs eine Feuererscheinung entsteht. Die Masse behält dabei ihr Ansehen unverändert. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, bricht man die Operation ab. Wenn man die Masse nun mit verdünnter Salzsäure behandelt, löst sich das Selenbarium auf und der schwefelsaure Baryt bleibt zurück. Gewöhnlich wird die Flüssigkeit durch die in der Salzsäure enthaltene Luft, welche etwas Selenwasserstoffgas zersetzt, blafsroth, von welcher Farbe sie jedoch leicht durch Königswasser und Glühen befreit werden kann.

Braucht die Menge des Selens nicht bestimmt zu

werden, so kann man das mit Salpetersäure oxydirte Metall bis zum Schmelzen des Telluroxyds erhitzen; es geht dabei selenige Säure fort und es bleibt eine so geringe Spur von Selen zurück, dafs sie ganz vernachlässigt werden kann. Man prüft das Telluroxyd auf einen Selengehalt durch gelindes Erhitzen im Wasserstoffgase; es reducirt sich dabei zuerst die selenige Säure, und die kalten Theile des Apparats werden dabei mit einem rothen Ueberzug bekleidet.

2) Eigenschaften des reinen Tellurs.

Wenn Tellur in einem Glasgefäfs in Wasserstoffgas geschmolzen und langsam erkalten gelassen wird, so erhält man einen Regulus von starken Glanz, ähnlich dem polirten Silber. Die an dem Glase liegende Fläche spiegelt vollkommen. Das Uebrige ist mit einer Krystallvegetation bedeckt, ganz der ähnlich, welche sich bildet, wenn man eine Salmiaklösung auf einer Glasscheibe eintrocknet. Die Krystallisation scheint dem regulären Systeme anzugehören; allein, wenn man den Regulus absondert, und die Winkel zwischen den Krystallflächen mifst, findet man diese unvereinbar mit dem regelmäfsigen Krystallsystem. Wenn man auf einer Sandkapelle einige Loth Tellurmetall schmilzt und mit der Kapelle erkalten läfst, so kann man ziemlich leicht aus dem erhaltenen Regulus bestimmbare Krystallfiguren herausschlagen; das Messen ihrer Form will ich aber geschickteren Händen überlassen.

Das Tellur hat nicht die geringste Geschmeidigkeit; es läfst sich leicht zu Pulver von jeder beliebigen Feinheit zerreiben, so dafs aller Metallglanz vollkommen darin verschwindet. Wird dieses Pulver mit Wasser übergossen, so überzieht es dasselbe mit einer grauen glänzenden Metallhaut, welche schwer zum Untersinken im Wasser gebracht werden kann. Es gleicht in dieser Hinsicht dem Pulver von Schwefel, Selen und Kiesel.

Der Siedpunkt des Tellurs fällt in eine Temperatur, in welcher Glas von gewöhnlicher Schmelzbarkeit zu weich wird, um es halten zu können. Erhitzt man das Tellur in einem Glasgefäfs zum vollständigen Glühen, so füllt sich die Retortenkugel mit einem gelben Gase, dem Chlor nicht unähnlich, und einige Tröpfchen Tellur setzen sich im Retortenhalse an, welche sich indefs nach mehrstündigem Glühen nicht zu vermehren scheinen. Bei der zuvor erwähnten Destillation des Tellurs im Wasserstoffgase bilden sich an der Stelle, wo das kalte Wassertoffgas mit dem Tellurgas in Berührung kommt, lange platte Krystallnadeln, welche nur Breite, aber keine solche Dicke haben, dafs sich einige Winkel bestimmen liefsen. Auch da, wo das Gasgemenge aus dem heifsesten Theil der Röhre tritt, findet man diese Krystalle, aber in geringerer Menge. — Wird das Tellur in einem bedeckten Tiegel stark erhitzt, so giebt es, wenn man den Deckel abhebt, einen eigenen und unangenehmen Geruch, verschieden von dem des Selenoxyds und viel schwächer. Diesen Umstand hat schon Magnus beobachtet.

Beim Erkalten zieht sich das Tellur sehr stark zusammen, und wenn die Oberfläche schneller als das Innere erstarrt, so dafs es den Druck der Atmosphäre zu ertragen vermag, so entstehen luftleere Höhlungen in dem Innern, welche man erst entdeckt, wenn man den Regulus zerschlägt. Oft stehen auch diese Höhlungen mit der Oberfläche in Gemeinschaft. Diese Eigenschaft theilt das Tellur mit dem Selen. Diefs hat auch Einflufs auf das Resultat, wenn man das specifische Gewicht des Metalls zu bestimmen sucht. Diefs ist angegeben worden von Müller v. Reichenstein zu 6,343, von Klaproth zu 6,115 und von Magnus zu 6,1379. Ich habe mehre Wägungsversuche gemacht und dazu langsam erkaltete Reguli angewandt, aber es zeigten sich beständig Schwankungen, so dafs keine Sicherheit in dem Resultate lag. Verschiedene Stücke des nämlichen Regulus hatten ver-

schiedenes specifisches Gewicht. Nachdem ich gefunden, dafs die Ursache hiezu in den Höhlungen zu suchen sey, suchte ich zur Wägung Theile von einem Regulus anzuwenden, die in der Breite von einer grofsen Höhlung abgenommen waren, besonders wenn diese mit der Luft in Gemeinschaft standen. Dadurch ward die Uebereinstimmung besser, aber niemals vollkommen. Das Tellur, welches sich bei einer Destillation mit Wasserstoffgas in Tropfen sublimirt hat, besitzt ein specifisches Gewicht =6,1305, und folglich ein geringeres, als das sogleich zu erwähnende, was zeigt, dafs auch diese Tropfen nicht höhlenfrei seyn konnten. Folgende Wägungen von Stükken, abgebrochen von einem gröfseren eine Höhlung enthaltenen Regulus, und zwar genommen aus der Nähe dieser Höhlung, gaben folgende einigermafsen annähernde Resultate:

6,2324; 6,2516; 6,2445; 6,2415; 6,2578.

Die Mittelzahl hievon ist 6,2455. Man ist indefs berechtigt, die höchste Zahl für die richtigste zu halten, da hier keine andere Ursache zu der Ungleichheit der Resultate vorhanden ist, als eine, welche bei allen dazu mitwirkte, ein zu niedriges Resultat zu geben.

3) Atomgewicht des Tellurs.

Bei meiner älteren Arbeit zur Bestimmung der Atomgewichte einfacher Körper, versuchte ich auch das des Tellurs festzusetzen und fand es =806,452. Ich fand nämlich, dafs 100 Th. Tellur, so gut gereinigt, als es sich bei der damaligen Kenntnifs der Eigenschaften dieses Metalles hatte thun lassen, bei Oxydation mit Salpetersäure 124,85 Th. geglühten Telluroxyds hinterliefsen [1]), und dafs dieses die Eigenschaft besafs, Salze zu geben, in denen die Basis halb so viel Sauerstoff als das Telluroxyd enthielt. Daraus schlofs ich, das Tellur bestehe aus einem Atome Radical und zwei Atomen Sauerstoff.

1) *K. Vetensk. Acad. Handl.* 1813, *p.* 175.

Mein Vorrath an Tellur erlaubte nicht, dieses Resultat durch Wiederholung der Versuche zu bestätigen. Nachdem das Selen als ein Begleiter des Tellurs bekannt geworden, konnte ich wohl befürchten, daſs das von mir angewandte Tellur Selen enthalten habe, und jedenfalls bedurfte dieser ältere Versuch der Bestätigung.

Ich wandte nun ein aus Tellurkalium erhaltenes und sodann destillirtes Tellur an; dieſs wurde zu einem äuſserst feinen Pulver gerieben, nach dem Trocknen auf der Sandkapelle gewogen, in einem gewogenen Platintiegel erst mit etwas Wasser und dann mit Salpetersäure vermischt, und endlich in einem Wasserbade erhitzt, mit Auflegung eines Uhrglases, dessen convexe Seite nach unten gekehrt war. Nachdem das Tellur sich oxydirt und die Masse eine weiſse Farbe angenommen hatte, wurde das Uhrglas so lange liegen gelassen, bis alle in die Höhe gesprizten Theile von den condensirten Dämpfen wieder herabgespült waren, und das Glas, nach dem Abnehmen, ohne den geringsten Fleck oder eine Trübung zu hinterlassen, an der Luft trocknete; dann wurde die Abdunstung mit aufgelegtem Papier im Wasserbade bis zur vollen Trockenheit fortgesetzt. Die Salpetersäure verdunstet dabei so vollkommen, daſs die Masse bei stärkerer Erhitzung nicht mehr ganz $\frac{1}{2}$ Procent an Gewicht verliert. Die trockne Masse war schneeweiſs, ein kleiner Ring von derselben auf der Innenseite des Tiegels aber citronengelb. Die gelbe Farbe verschwand bei stärkerer Erhitzung und hinterlieſs schneeweiſses Oxyd, während eine geringe Quantität salpetriger Säure sich entwickelte. Das Telluroxyd wurde dabei nicht bis zum Glühen und immer mit aufgelegten Deckel erhitzt, so daſs folglich kein Verlust durch fortdunstendes Telluroxyd entstehen konnte. Ein Gegenversuch wurde in einer Glasretorte angestellt, um zu bestimmen, wie weit man sich darauf verlassen könne, daſs kein Telluroxyd fortgedunstet sey. Folgendes sind die Einzelheiten der angestellten Versuche.

I. 1,2725 Grm. Tellur gaben 1,5895 Grm. Telluroxyd; diefs macht auf 100 Th. Metall 24,9116 Th. Sauerstoff, entsprechend einem Atomgewicht =802,838.

II. 1,5715 Grammen Tellur gaben 1,9635 Gramm. Telluroxyd, oder 100 Theile Metall nahmen auf 24,9443 Theile Sauerstoff; diefs giebt das Atomgewicht des Tellurs =801,786.

III. 2,88125 Grm. Tellur, oxydirt in einer Glasretorte, hinterliefsen 3,600 Grm. Telluroxyd, entsprechend 24,9456 Th. Sauerstoff auf 100 Th. Tellur und einem Atomgewicht =801,74.

Die Mittelzahl aus diesen drei Atomgewichten ist =802,1213. Die Resultate der beiden letzten Versuche stimmen indefs so nahe überein, dafs es am richtigsten seyn wird, das Atomgewicht =801,76 anzunehmen.

Ich habe es in dem eben Angeführten als Gegeben angenommen, dafs das Telluroxyd aus 1 Atom Tellur und 2 Atomen Sauerstoff bestehe. Wir werden weiterhin neue Bestätigungen dafür kennen lernen. Ich mufs überdiefs die Aufmerksamkeit darauf hinlenken, dafs das Tellur in seinen natürlichen Verbindungen mit Silber, Wismuth und Blei ebenfalls zu einem Atom mit einem Atome jeder dieser Metalle vereinigt ist. Wir werden übrigens zu der Zusammensetzung der natürlichen Tellurverbindungen wieder zurückkommen.

4) Verbindungen des Tellurs mit Sauerstoff.

Wir haben bisher blofs eine Oxydationsstufe des Tellurs kennen gelernt. Ich habe schon gesagt, dafs bei Oxydation desselben mit Salpetersäure die hart eingetrocknete Masse rund herum an den Kanten citronengelb ist. Ich habe viel Zeit damit vergeudet, dafs ich den vermeintlich fremden Körper, den ich für die Ursache dieses gelben Oxyds hielt, abzuscheiden suchte. Die gelbe Farbe rührt von einer höheren Oxydationsstufe des Tellurs her, welche sich auf diese Weise nur in sehr geringer Menge

bildet, welche aber auf anderem Wege in hinreichender Menge erhalten werden kann.

Da ich Grund hatte bei dem Tellur Verbindungen, entsprechend den vier Säuren des Schwefels, zu vermuthen, so suchte ich diese hervorzubringen; wiewohl es mir nur geglückt ist, die der Schwefelsäure entsprechende darzustellen, so will ich hier doch meine Versuche erzählen, damit Andere, vielleicht mit besserem Erfolg, neue Wege wählen mögen.

1) *Versuche zur Hervorbringung einer niederen Oxydationsstufe des Tellurs.* Wie bekannt hat H. Rose entdeckt, dafs das Chlor, wenn man es auf einen Ueberschufs von Tellur wirken läfst, sich damit zu einem schwarzen Körper vereinigt. Es stand zu vermuthen, dafs, wenn sich eine niedere Oxydationsstufe hervorbringen liefse, diese Chlorverbindung, welche, nach Rose's Analyse, aus einem Atom Tellur und einem Doppel-Atom Chlor besteht, dieses Oxyd nebst Salzsäure bei Zersetzung durch Wasser geben würde. Schon Rose hat gefunden, dafs diefs blofs mit Wasser sich nicht bewerkstelligen läfst. Ich fand, dafs dasselbe der Fall sey, wenn Alkohol, Salzsäure oder Ammoniakflüssigkeit angewandt wird. Ich hielt es nun für glaublich, dafs der Zweck leichter erreicht werde, wenn man das Chlorür durch ein anderes Oxyd als Wasser zersetze, und rieb deshalb theils das Chlorür, theils das Doppelchlorür von Tellur und Ammonium sowohl mit wasserfreiem kohlensauren Natron als mit ätzendem Kalk zusammen, um so das Oxyd im wasserfreien Zustande zu erhalten, da ich vermuthete, dafs es, einmal gebildet, der Einwirkung des Wassers widerstehen würde. Allein bei allen diesen Versuchen erhielt ich deutlich Gemenge von Telluroxyd mit fein zertheiltem Tellurmetall.

Ich löste ein Salz von Telluroxyd und Natron in Salzsäure auf, verdunstete das Meiste der Säure, sättigte den Rest mit ätzendem Ammoniak, trocknete die Masse ein und destillirte sie sodann in einer Retorte bei gelinder Wärme. Ich erhielt ein schwarzes Sublimat, welches ein Doppelchlorür von Tellur und Ammonium war. Die rückständige Salzmasse, mit Wasser übergossen, hinterliefs ein graues Pulver ungelöst, welches nach dem Trocknen nicht den geringsten Metallglanz zeigte, als es gerieben oder geglättet wurde. Ich erhielt es bei verschiedenen Operationen mehr oder weniger dunkelgrau, und sobald ich versuchte, die vermuthete niedere Oxydationsstufe mit kalter und verdünnter Salzsäure vom eingemengten Oxyd zu befreien, welches immer langsam geschah, so fand sich, dafs der Rückstand fein zertheiltes Metall war. Nach mehren Versuchen mit dieser grauen, fast schwarzen Masse halte ich es für wahrscheinlich, dafs sie nichts anderes ist, als ein Gemenge von basischem Tellurchlorid und metallischem Tellur. Diese lassen sich nämlich zusammenreiben, so dafs das Metall allen Glanz verliert und einen unter dem Mikroskop scheinbar homogenen Körper giebt. Dasselbe läfst sich auch mit Quecksilberchlorür und Tellur, auch wohl mit schwefelsaurem Baryt bewirken, aber es läfst sich nicht mit wasserfreiem Telluroxyd und Tellur bewerkstelligen, worin das Metallpulver immer erkennbar bleibt.

Ein Gemenge von 10 Th. Telluroxyd und 8 Th. Tellur, mechanisch so vollkommen als möglich dargestellt, und mehrmals zu verschiedenen Temperaturen erhitzt, gab niemals die geringsten Anzeigen zu einer Veränderung im Ansehen, welche auf Bildung eines Oxyduls hingedeutet hätten. Eine chemische Verbindung von Telluroxyd und Natron, gemengt mit Tellur und darauf gelinde erhitzt, vereinigte sich nicht mit diesem Tellur, und es fand sich, dafs sie nach dem Versuch keine andere Oxydationsstufe als vor demselben enthielt. Hieraus folgt

also, dafs wenn es ein Oxyd giebt, diefs unter den gewöhnlichen Umständen nicht gebildet wird, und dafs auch die Methode zu seiner Bildung noch unbekannt ist.

2) *Dem längst bekannten Telluroxyd* fehlen die meisten Eigenschaften einer Basis; dagegen besitzt es ausgezeichnet den Charakter einer Säure. Ich halte es deshalb für das Richtigste, es *tellurige Säure* zu nennen, wenn man auch im Uebrigen diesen Namen und den: Telluroxyd als gleichbedeutend annimmt. Die tellurige Säure besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, in verschiedenen isomeren Modificationen aufzutreten, ganz wie das Zinnoxyd.

In einer früheren Abhandlung suchte ich Gründe zu geben für eine Benennung der verschiedenen isomeren Modificationen [1]), mittelst Vorsetzung des Wortes para vor den einen Namen. Hier will ich davon in so weit abweichen, dafs ich die eine Modification *a*, und die andere *b* nenne.

Wenn Tellurmetall mit reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht digerirt wird, so löst es sich unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas. Ist das Metall gepülvert, löst es sich also schnell, so sieht man die tellurige Säure sich in weifsen käseähnlichen Flocken abscheiden. Giefst man das Aufgelöste dann in Wasser, so fällt tellurige Säure in Form einer weifsen voluminösen Masse nieder. Ueberläfst man dagegen die Lösung sich selbst, so setzt sich nach einer gewissen Zeit tellurige Säure in Form einer weifsen krystallisirten Rinde ab. Diefs geschieht sehr schnell, wenn die Lösung erhitzt wird, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur der Luft; schneller mit einer concentrirten Lösung als mit einer schwächeren. Die saure Flüssigkeit hält sodann sehr wenig tellurige Säure aufgelöst, und wird nicht gefällt, wenn man sie mit Wasser vermengt. Die in Krystallen abgesetzte tellurige Säure

1) *K. Vetensk. Acad. Handl.* 1830, *p.* 70. (Ann. XIX. 326.)

nenne ich die Modification *a*, und die, welche vom Wasser gefällt wird, die Modification *b*.

Die Modification a setzt sich in einer Rinde ab, worin die Krystalle keine bestimmte und regelmäfsige Form besitzen. Als einmal so grofse Krystalle erhalten wurden, dafs ihre Form unter dem Vergröfserungsglase unterschieden werden konnte, schien diese octaëdrisch zu seyn. Sie enthält in diesem Zustand weder Wasser noch Salpetersäure anders als mechanisch eingemengt. Sie ist farblos und bei vollständiger Eintrocknung milchweifs. Wenn sie gelb erhalten wird, und diefs rührt nicht von fremden Metalloxyden her, so hat die Lösung einen organischen Stoff enthalten, mit dem sie sich eben so begierig als die Zinnoxyde niederschlägt. Wenn diefs der Fall ist, wird sie beim Erhitzen dunkel, hernach aber wieder weifs. In einem Gefäfse, wo die Luft ausgeschlossen ist, behält sie ihre dunkle Farbe, welche von der reducirenden Einwirkung des organischen Stoffes herrührt. Erhitzt man die tellurige Säure stark, so wird sie, wie meistens Metalloxyde, farbig; zuerst nimmt sie eine gelbliche, darauf eine dunkelgelbe Farbe an, und dann schmilzt sie beim beginnenden Glühen zu einer durchsichtigen dunkelgelben Flüssigkeit, welche an offener Luft schwach raucht von telluriger Säure, die sich verflüchtigt. Beim Erkalten krystallisirt sie, und sie erhitzt sich dabei wieder bis zum anfangenden Glühen. Nach dem Erkalten stellt sie eine schneeweifse, stark krystallisirte Masse dar, welche leicht vom Tiegel abläfst. Schmilzt man sie in einer Retorte auf der Sandkapelle und läfst sie mit der Kapelle erkalten, so erhält man sie als eine durchscheinende Masse mit krystallinischem Bruch, welche sich mit den Fingern zu krystallinischen Stücken zerbrechen läfst. Schmilzt man die tellurige Säure in so geringer Menge, dafs das Geschmolzene einen fast mikroskopischen Tropfen ausmacht, so bleibt dieser nach dem Erkalten klar und durchsichtig wie Glas. Gröfsere Tropfen krystallisiren dage-

gen und werden in einem Augenblick durch und durch undurchsichtig.

Die tellurige Säure ist flüchtig und sublimirbar, aber sie ist viel weniger flüchtig als das Metall. Ehe sie schmilzt, scheint sie nicht zu verdunsten, wenigstens giebt sie keinen sichtbaren Rauch und verliert nichts am Gewicht. In einem bedeckten Tiegel kann sie bei starker Glühhitze geschmolzen werden, ohne einen bemerkenswerthen Verlust zu erleiden. Die tellurige Säure, welche sich beim Glühen des Tellurs oder der Tellurbasen verflüchtigt, legt sich an kalte Körper als ein weifser Rauch. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, sie auf diese Weise anschiefsen zu sehen.

Die tellurige Säure in dieser Modification hat anfangs keinen Geschmack; wenn man sie aber eine Weile auf der Zungenspitze hält, so bringt sie einen besonders unangenehmen Metallgeschmack hervor. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, röthet sie dieses erst nach längerer Einwirkung. Sie ist wenig löslich in Wasser, und wenn dieses mit ihr gesättigt ist, hat es weder Geschmack, noch röthet es Lackmuspapier; beim Verdunsten hinterläfst es einen äufserst schweren und fein pulverigen Ueberzug. Die Lösung wird beim Abdunsten trübe. Auch in Salpetersäure, verdünnter wie concentrirter, löst sie sich in höchst geringer Menge. Von Salzsäure wird sie ganz leicht gelöst, vom Ammoniak sehr träge, vom ätzenden Kali leicht, und vom kohlensauren Alkali beim Kochen.

Die Modification b ist in dem Niederschlag enthalten, welchen man aus Chlortellur oder einer Auflösung in Salpetersäure durch Zusatz von Wasser bekommt, auch aus der Auflösung der vorhergehenden Modification in Alkali, wenn man dieses durch Zusatz einer Säure genau sättigt. Diese letzte Methode giebt sie am sichersten rein. Man wägt eine bestimmte Menge kohlensauren Alkalis ab, schmilzt diese mit der Menge telluriger Säure zusammen, die zur Bildung eines neutralen Salzes erforderlich ist,

löst die Masse in kaltem Wasser auf und vermischt sie mit der zur genauen Sättigung des Alkali erforderlichen Menge Salpetersäure. Ein kleiner Ueberschufs von Säure schadet nicht, löst aber eine entsprechende Portion telluriger Säure. Die Masse mufs wohl umgerührt und einige Zeit hingestellt werden, so dafs keine Portion vierfachtellurigsauren Alkalis unzersetzt bleibt. Die erhaltene tellurige Säure ist eine weifse, voluminöse, flockige Masse, welche auf der Zunge scharf metallisch schmeckt, bald das Lackmus röthet und sich beim Waschen nicht so unbedeutend in Wasser löst. Sie mufs mit möglichst kaltem Wasser gewaschen und ohne alle Anwendung von Wärme getrocknet werden. Sie hat eine so grofse Neigung in die Modification *a* überzugehen, dafs sie schwerlich bei einer warmen Sommerluft ausgewaschen werden kann, ohne sich nicht in diese zu verwandeln, was man daran sieht, dafs sie dann zu feinen krystallinischen Körnern zusammensinkt. Erhitzt man die fast trockne Säure bis zu ungefähr +40° C., so erleidet sie dieselbe Veränderung, während sie in dem chemisch gebundenen Wasser, welches sie entläfst, zerfliefst. Zuweilen bildet sich auch diese Verbindung beim Waschen, selbst wenn man alle Vorsichtsmafsregeln zu deren Verhinderung getroffen hat.

Die auf diese Weise erhaltene Säure ist wasserhaltige tellurige Säure. Sie löst sich viel leichter in Wasser als die Modification *a*. Die Lösung schmeckt metallisch, röthet Lackmus, und, wenn man sie gelinde erhitzt, wird sie milchig, setzt nach einer Weile die Modification *a* in feinen Körnern ab, und hat ihre Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen, verloren. Dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt, läfst die Lösung das Meiste in Form der Modification *a* zurück, aber etwas scheint sich noch zu halten und eine feine krystallinische Spur zu bilden. Sie löst sich leicht in Säuren, selbst in Salpetersäure, aber diese Lösung giebt früher oder später die Modification *a*, deren Bildung von anderen Säuren ver-

hindert wird. Aus den etwas concentrirten Lösungen in Säuren wird sie durch Wasser gefällt. In Alkalien, sowohl kohlensauren als ätzenden, löst sie sich leicht und fast augenblicklich zu tellurigsauren Salzen. Diese lassen sich, wie ich weiterhin bei Anführung der Salze zeigen werde, in mehren Sättigungsgraden erhalten.

Die Zusammensetzung der tellurigen Säure ist nach den schon angeführten Versuchen:

Tellur	80,036	801,76
Sauerstoff	19,964	200,00
	100,00	1001,76.

3) *Tellursäure.* Diese Säure kann nicht durch directe Verbindung des Tellurs mit dem Sauerstoff, sonst aber auf mehre Weisen gebildet werden. Rein erhält man sie am leichtesten folgendermafsen. Man löst tellurige Säure in ätzendem Kali, in ungefähr doppelt so viel, als zu deren genauen Neutralisation erforderlich ist. In diese Lösung leitet man Chlorgas. Nach einer Weile beginnt ein Niederschlag sich zu bilden; man fährt mit dem Hineinleiten des Chlors fort, bis dieser Niederschlag wieder aufgelöst ist. Nun vermischt man die Flüssigkeit mit einem Paar Tropfen einer Chlorbariumlösung, um die etwa vorhandene Schwefelsäure oder Selensäure zu fällen, darauf filtrirt man den Niederschlag ab und neutralisirt die Flüssigkeit genau mit ätzendem Alkali, so dafs sie schwach darnach reagirt (wozu man Ammoniak anwenden kann), und setzt dann Chlorbarium hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag, welcher im Anfang voluminös ist, sinkt bald zu einem schweren körnigen weifsen Pulver zusammen, welches man auf ein Filtrum bringt und wohl mit eiskaltem Wasser wäscht. Es ist nicht ganz unlöslich in Wasser, und deshalb mufs man sowohl die Mutterlauge als das Waschwasser zu einem geringeren Volum einkochen, dann etwas ätzendes Ammoniak hinzusetzen und erkalten lassen, wobei sich

auf's Neue eine, obwohl bedeutend geringere Portion davon absetzt.

Der tellursaure Baryt kann sodann auf zwei Weisen zersetzt werden. Entweder löst man ihn in Salpetersäure, vermischt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, bis aller Baryt gefällt ist, filtrirt dann und dunstet sie im Wasserbade ab, bis alle Salpetersäure fortgeraucht ist. Oder auch, vermengt man 4 Th. trocknen tellursauren Baryts mit 1 Th. Schwefelsäure, die durch 6 bis 8 Th. Wasser verdünnt ist, digerirt bis die Zersetzung vollendet ist, was leicht geschieht, filtrirt das Barytsalz ab und dunstet die Lösung ein. Wenn nur noch ein kleiner Theil der Flüssigkeit übrig ist, überläfst man diesen dem freiwilligen Verdunsten, wobei die Säure in ziemlich grofsen, aber selten regelmäfsigen, prismatischen Krystallen anschiefst. Ein geringer Ueberschufs von Schwefelsäure, welcher gewöhnlich zur vollständigen Fällung des Baryts erfordert wird, bleibt endlich zurück und bildet eine Art Mutterlauge, welche mit Alkohol abgespült werden kann. Um diese Schwefelsäure völlig fortzunehmen, thut man am besten die Krystalle zu pülvern und das Pulver mit Alkohol abzuspülen, dann wieder die Säure aufzulösen und abermals dem freiwilligen Verdunsten zu überlassen, wenn man sie krystallisirt haben will.

Man kann die tellurige Säure auch mit Salpeter zu Tellursäure oxydiren. Diefs geschieht auf die Weise, dafs man die tellurige Säure mit Salpeter vermischt und in einem Platintiegel unter beständigem Umrühren erhitzt, bis die Masse, welche anfangs dunkelroth geworden, sich allmälig zu einer farblosen klaren Flüssigkeit aufgelöst hat; die Temperatur mufs dabei nicht weiter gesteigert werden, als bis der Tiegel am Boden höchstens dunkelroth wird. Eine stärkere Hitze zersetzt wieder viel von dem Salz zu tellurigsaurem. Die erstarrte Masse wird zu Pulver zerrieben und mit kaltem Wasser behandelt, welches das doppelt-tellursaure Kali ungelöst läfst. Diefs Salz löst

man sodann in kochendem Wasser, sättigt die Lösung mit ätzendem Ammoniak und fällt sie entweder mit Chlorbarium oder salpetersaurem Bleioxyd. Die Salpeterlösung enthält tellursaures und tellurigsaures Kali, und kann auch gefällt werden; allein der Niederschlag enthält Tellursäure gemengt mit viel telluriger Säure.

Das tellursaure Bleioxyd kann nach dem Auswaschen, wenn man es noch feucht mit Wasser anrührt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt werden; man leitet das Gas so lange in die Flüssigkeit, bis diese nach Umschüttelung den Schwefelwasserstoffgeruch behält, setzt dann etwas mehr tellursaures Bleioxyd hinzu, so dafs der Geruch verschwindet, filtrirt und verdunstet nun. Die Operation mufs sehr eilig betrieben werden, weil das Schwefelwasserstoffgas, wenn es längere Zeit auf die Lösung der Tellursäure einwirkt, einen Theil derselben zersetzt, besonders in der Wärme. Das Bleioxydsalz kann auch auf dieselbe Weise wie das Barytsalz zersetzt werden.

Die erhaltenen Krystalle bestehen aus Tellursäure und Wasser. Um ihre Zusammensetzung zu bestimmen, erhitzte ich eine gewogene Portion Tellursäure in einer kleinen, vor der Lampe ausgeblasenen Retorte, an welche eine kleine mit gröblich zerstofsenem geschmolzenen Chlorcalcium gefüllte und mit einer Ableitungsröhre versehene Vorlage angelegt war. Die Tellursäure gab zuerst Wasser und ward gelb. Darauf verwandelte sie sich in ein weifses Pulver, welches tellurige Säure war; endlich wurde die Hitze so verstärkt, dafs diese schmolz. Durch das Ableitungsrohr der Vorlage ging Sauerstoffgas fort, denn wenn man während der Operation einen glimmenden Span vor die Oeffnung der Röhre hielt, entzündete er sich. Der ganze Apparat hatte während des Versuchs 7,0 Th. an fortgegangenem Sauerstoff auf 100 Th. krystallisirter Tellursäure verloren. Die kleine Retorte mit der Säure hatte 30,5 Th. verloren, und die Vorlage 23,5 Theile Wasser gewonnen. Diefs blieb mit unbeachtens-

werthen Abweichungen bei mehren Versuchen sich gleich. 100 Th. Tellursäure in Krystallen hatten folglich gegeben: 69,5 Th. telluriger Säure, 7 Th. Sauerstoff und 23,5 Th. Wasser. Allein 69,5 Th. telluriger Säure enthalten 13,88 Th. Sauerstoff, wovon 7 mit einer geringen Abweichung die Hälfte ist, und 23,5 Th. Wasser enthalten 20,89 Th. Sauerstoff, welches gleich ist dem Sauerstoffgehalt der Tellursäure. Hieraus folgt also, dafs das Tellur in der Tellursäure anderthalb Mal so viel Sauerstoff aufnimmt, als in der tellurigen Säure, ganz wie der Schwefel und das Selen; die Tellursäure mufs also bestehen aus einem Atom Tellur und drei Atomen Sauerstoff, $\dddot{\mathrm{Te}}$, und die krystallisirte Säure ist $\dddot{\mathrm{Te}}\dot{\mathrm{H}}^3$.

Die krystallisirte Tellursäure hat folgende Eigenschaften. Sie schiefst erst aus einer ziemlich concentrirten Lösung an, und giebt beim freiwilligen Verdunsten grofse prismatische Krystalle, bestehend aus platt gedrückten sechsseitigen Prismen mit einer vierflächigen sehr stumpfen Zuspitzung. Die Krystalle wachsen oft kreuzweise zusammen, legen sich auch wohl nach der Länge an einander, so dafs sie nach der Länge streifig erscheinen. Aus einer in der Wärme concentrirten, so wie auch aus einer, Schwefelsäure in Ueberschufs haltenden Lösung, schiefst sie in regelmäfsigen, aber sehr niedrigen, achtseitigen Prismen an. Sie schmeckt nicht sauer, sondern blofs metallisch, fast wie salpetersaures Silber, und röthet Lackmuspapier, jedoch in einer verdünnten Lösung ziemlich schwach. Sie löst sich langsam in Wasser, defsungeachtet aber in ziemlich bedeutender Quantität. Eine bei +19°,5 C. gesättigte Lösung hinterläfst nach dem Eintrocknen 0,38. In siedendem Wasser löst sie sich fast in allen Verhältnissen. Dunstet man die Lösung im Wasserbade ab, so kann man sie von der Consistenz eines Syrups erhalten, welcher beim Erkalten gesteht und sich mit Krystallen füllt. Dunstet man sie im Wasserbade zur vollen Trokkenheit ein, so bleibt die Säure in Gestalt einer milch-

weifsen, nicht krystallinischen Masse zurück. Wenn sie sodann mit Wasser übergossen wird, so beginnt sie damit, dafs sie darin zu halbdurchsichtigen Flocken zerfällt, welche sich langsam lösen, wenn man die Wirkung des Wassers nicht durch Wärme unterstützt. Wasserfreier Alkohol löst die Tellursäure nicht; auch der wasserhaltige löst desto mehr, je wasserhaltiger er ist; jedenfalls ist seine Lösekraft nur gering, so dafs die Tellursäure aus ihrer concentrirten Lösung in Wasser durch Alkohol von 0,833 gröfstentheils gefällt werden kann. Die Lösung in Alkohol wird nicht durch's Kochen zersetzt, sondern die Säure bleibt nach der Verdunstung unverändert zurück.

Die Verwandtschaft der Tellursäure zu ihrem chemisch gebundenen Wasser ist so grofs, dafs sie bei +100° C. nichts davon verliert. Bei +160° C. verliert sie einen Theil dieses Wassers, und wenn das Zurückbleibende nichts mehr abgiebt, beträgt der Gewichtsverlust 15,6 Procent, entsprechend zwei Atomen Wasser. Das Rückständige ist folglich wasserhaltige Tellursäure, $\dddot{Te}\dot{H}$. Die Krystalle verlieren dabei ihre Form nicht; aber ihre Farbe zieht sich in der Wärme in's Gelbe, wird indefs beim Erkalten wieder völlig weifs. Die Säure ist nun scheinbar unlöslich in kaltem Wasser, und mufs gepülvert und eine Weile gekocht werden, damit sie sich in Wasser löse. Durch fortgesetzte Einwirkung löst sie sich endlich auch bei gewöhnlicher Temperatur der Luft.

Diesen Umstand kann man zur Reinigung der Tellursäure benutzen. Wenn man beim Abdunsten einer Lösung von Tellursäure im Wasserbade den Rückstand nach der vollen Austrocknung noch ein Paar Stunden darauf erhält, und ihn nach dem Erkalten mit Wasser übergiefst, so zieht dieses die in Ueberschufs hinzugesetzte Schwefelsäure nebst sehr wenig Tellursäure aus. Das Meiste schwillt auf, ohne sich zu lösen; es kann mit kaltem Wasser gewaschen und dann in siedendem Was-

ser gelöst werden. War die Tellursäure stark mit telluriger Säure gemengt, so bedarf es einer mehrstündigen Digestion bei +100° C., um diese auszuziehen. Die Masse hat einen Stich in's Gelbe, welcher nach Auflösung der Säure verschwindet, wobei die tellurige Säure zusammengesunken, weifs und schwer zurückbleibt.

Wird die wasserhaltige Tellursäure einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, die den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigt, aber noch nicht bis zum anfangenden Glühen reicht, so geht auch das letzte Atom Wasser fort, und die Säure wird schön orangegelb, ohne dafs die Krystalle zerfallen. Es ist indefs sehr schwer, die Temperatur so zu lenken, dafs nicht der Theil der Säure, welcher der Erhitzungsstelle zunächst liegt, zu telluriger Säure reducirt werde, welches sich jedenfalls späterhin dadurch erweist, dafs das Reducirte weifs ist.

Der gelbe Körper hat nicht mehr die Eigenschaften der Tellursäure, sondern ist eine isomere Modification derselben, welche wir die Modification *a* nennen wollen, weil sie der Modification *a* der tellurigen Säure zu entsprechen scheint. Sie unterscheidet sich indefs von ihr dadurch, dafs sie eigene Salze giebt. Am schönsten gelb erhält man sie aus kleinen Krystallen. Bleicher wird sie aus grofsen Krystallen, oder aus der zuvor gepülverten Säure erhalten.

Die Modification *a* der Tellursäure ist vollkommen unlöslich in Wasser, in kaltem wie siedendem. Als feines Pulver läfst sie sich leicht in Wasser zu einer später klarwerdenden gelblichen Milch aufschlemmen. Sie ist unlöslich in Salpetersäure, concentrirter wie verdünnter, kalter wie warmer. Sie wird nicht von kalter Salzsäure angegriffen, vielmehr kann man mit dieser die bei Bereitung dieser Modification etwa entstandene tellurige Säure ausziehen. Beim Kochen entwickelt die Salzsäure Chlor und löst tellurige Säure, doch aber träge. Von Aetzkalilauge wird sie beim Kochen nicht gelöst, wenn

diese etwas verdünnt ist, wohl aber, wenn die Lauge so concentrirt ist, dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur der Luft gesteht. Das Aufgelöste ist dann wieder in den andern Zustand der Säure übergeführt, welchen wir die Modification *b* nennen. Für sich erhitzt, giebt sie Sauerstoff bei einer Temperatur, welche noch lange nicht zum Schmelzen der dabei gebildeten tellurigen Säure hinreicht; letztere bildet beim Erkalten ein schneeweifses Pulver.

Beide Modificationen der Tellursäure geben eigene Salze, in denen die Sättigungscapacität ist 9,067 oder ein Drittel ihres Sauerstoffgehalts; allein sie bilden, wie die tellurige Säure, vorzugsweise doppelt- und vierfach-tellursaure Salze. Wenn man z. B. in eine Auflösung der Tellursäure in Wasser eine Lösung von kohlensaurem Alkali eintröpfelt, so entsteht unter Aufbrausen ein Niederschlag, ganz wie wenn die Säure einen fremden Körper aufgelöst enthielte; allein der Niederschlag ist ein vierfach-tellursaures Salz, welches träglöslich ist in Wasser, und noch mehr in einem Wasser, welches zugleich Anderes aufgelöst enthält.

Folgendes ist die procentische Zusammensetzung der Tellursäure und deren Verbindungen mit Wasser:

	Wasserfreie Tellursäure.	
Tellur	72,771	801,76
Sauerstoff	27,229	300,00
	100,000	1101,76.

	Wasserhaltige Tellursäure. mit 1 At. Wasser;	mit 3 At. Wasser.
Tellursäure	90,745	76,572
Wasser	9,255	23,428.

4) Versuche, um auszumitteln, ob das Tellur auch eine Untertellursäure gebe, worin 2 Atome Tellur mit 5 Atomen Sauerstoff verbunden seyen.

Löst man Tellur in Königswasser, und setzt zu der Lösung Alkali, bis die Säure sehr nahe gesättigt ist, und

digerirt dann die Lösung eine Zeit lang mit dem Niederschlag, so bilden sich in dem letzteren kleine citrongelbe Krystallkörner, welche ein Salz mit alkalischer Basis sind. Der Rest des Niederschlags läfst sich durch fortgesetzte Digestion nicht in dieses Salz verwandeln; aber man kann es erhalten, wenn man tellurige Säure mit Salpeter mengt, und das Gemenge bis zum Schmelzen des Salpeters und bis zur anfangenden Entwicklung von Stickstoffoxyd erhitzt, und in dieser Temperatur, die übrigens weit unter der Glühhitze liegt, erhält, so lange noch eine Gasentwicklung stattfindet. Die tellurige Säure wird dabei dunkler und zuletzt blutroth. Nach dem Erkalten der Masse löst man das Salz in Wasser, wobei ein schön citrongelbes Pulver ungelöst zurückbleibt. Diefs Pulver ist ganz unlöslich in Wasser, in kalter concentrirter Salzsäure, welche nur die etwa darin eingemengte tellurige Säure löst, und in Salpetersäure. Es ist auch unlöslich in einer kochenden Lauge von ätzendem Kali, aber in schmelzendem Kalihydrat löst es sich auf.

Wenn dieses stark erhitzt wird, schmilzt es mit Kochen, giebt Sauerstoff und hinterläfst vierfach-tellurigsaures Kali. Als die Menge des Sauerstoffgases durch Versuche bestimmt wurde, fand sie sich immer zu geringe, als dafs sie einem tellursauren Salz entsprechen könnte. Diefs gab Veranlassung, zu untersuchen, wiefern sie Untertellursäure enthalte. Ein möglicher Gehalt von eingemengter telluriger Säure wurde deshalb theils durch Kochen mit einer Kalilauge, theils durch Salzsäure ausgezogen, und darauf das Salz analysirt. Es enthielt kein chemisch gebundenes Wasser, und gab beim Schmelzen 5,1 bis 5,16 Procent Sauerstoffgas. Ein mit salpetersaurem Natron bereitetes ähnliches Salz gab 5,5 Procent Sauerstoff in Gasform. Wäre das Salz ein untertellursaures gewesen, so hätte das mit Kali zur Basis nicht mehr als 4,17 Procent, und das mit Natron nicht mehr als 4,4 Procent Sauerstoffgas geben können. Hätte es

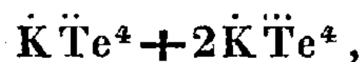
dagegen Tellursäure enthalten, so würde es 8,34 oder 8,8 Procent Sauerstoff gegeben haben.

Ich versuchte nun das Salz auf nassem Wege zu zerlegen. Ich erhitzte es mit Kalihydrat und sehr wenig Wasser, und sättigte die Lösung alsdann genau mit Salpetersäure und fällte sie mit Chlorbarium.

Der Niederschlag löste sich etwas beim Waschen. Er löste sich leicht in Salpetersäure, und diese Lösung setzte keine tellurige Säure von der Modification *a* ab, wie es bei gleicher Behandlung des tellurigsauren Baryts der Fall ist. Die Lösung wurde durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, im Wasserbade zur Trockne abgedunstet, und darauf mit warmen Wasser behandelt. Es blieb dabei eine Portion telluriger Säure ungelöst. Die Lösung, bis zu einer gewissen Concentration eingedunstet und mit Wasser vermengt, liefs eine neue Portion telluriger Säure fallen, worauf die filtrirte Flüssigkeit beim Abdunsten Krystalle von Tellursäure gab, welche einen Ring um eine weifse pulverförmige Masse bildete. Ganz dasselbe war der Fall, wenn die mit Schwefelsäure gefällte salpetersaure Lösung im luftleeren Raum über ätzendem Kali abgedunstet wurde. Das Pulverförmige war tellurige Säure, welche, durch Mengung mit Tellursäure, sich lange in der Modification *b* erhielt, und sich auf's Neue sowohl in einer gröfseren Menge Wasser, als in Salpetersäure lösen liefse. Bei einem anderen Versuch löste ich tellurige Säure bei Glühhitze in schmelzendem Salpeter. Das in kaltem Wasser lösliche Salz wurde mit Ammoniak versetzt und mit Chlorbarium gefällt, darauf der Niederschlag gut gewaschen. Er wurde nun mit einer zur Auflösung des Ganzen unzulänglichen Menge Salpetersäure behandelt und damit gelinde digerirt, dann das Ungelöste auf ein Filtrum gebracht. Diefs war, selbst feucht, träglöslicher in Salpetersäure als tellursaurer Baryt, und gab, nach Zersetzung durch Schwefelsäure und nach Verjagung des gröfsten Theils der Salpetersäure durch Abdunstung, haupt-

sächlich tellurige Säure. In der ersten Auflösung fand ich dagegen neben salpetersaurem Baryt nur Tellursäure. Wenn dagegen der Barytniederschlag auf einmal mittelst Salpetersäure aufgelöst, mit Schwefelsäure gefällt und zur Trockne verdunstet wurde, blieb, nach Maceration mit Wasser, die flockige schwach gelbliche Masse zurück, welche, wie erwähnt, durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Hiedurch war also nichts als ein Gemenge von beiden zuvor erwähnten Säuren erhalten worden; es glückte mir bei keinem Versuch etwas anderes als diefs Gemenge zu bekommen, entweder weil die Unterschwefelsäure nicht existirt, oder weil sie von dem Wasser oder der Salpetersäure in Tellursäure und tellurige Säure zerlegt wird.

Der Sauerstoffgehalt des untersuchten gelben Salzes entspricht keiner bestimmten Verbindung von vierfach-tellursaurem mit vierfach-tellurigsaurem Kali, aber er nähert sich der Formel:



$$\dot{K}\ddot{Te}^4 + 2\dot{K}\dddot{Te}^4,$$

in welchem Fall der Verlust an fortgegangenem Sauerstoffgas, beim Zersetzen durch Schmelzung, für das Kalisalz 5,48, und für das Natronsalz 5,71 betragen müfste.

(Schlufs mit Nächstem.)

II. *Untersuchungen über die arsensauren und phosphorsauren Salze, so wie über die Abänderungen der Phosphorsäure; von Thomas Graham.*

Professor der Chemie an der Universität in Glasgow.

(*Philosoph. Transact. f.* 1833, *pt. II p.* 253.)

Keine Salze sind belohnender für die Untersuchung gewesen als die arsensauren und phosphorsauren. Davon zeugen: Berzelius's Entdeckung der ungewöhnlichen phosphorsauren Kalke; Mitscherlich's Beobachtung der Einerleiheit in der Form der entsprechenden arsensauren und phosphorsauren Salze, und die daraus hervorgegangene Lehre von der Isomorphie; desselben Chemikers Entdeckung zweier Natron-Biphosphate von übereinstimmender Zusammensetzung aber abweichender Form; und endlich die Entdeckung der pyrophosphorsauren Salze durch meinen Freund und Mitbürger Clark. Defsungeachtet bleibt noch viel für die Vervollständigung der Geschichte dieser interessanten Salze zu thun übrig.

1) Basisch arsensaures und basisch phosphorsaures Natron.

Wohl bekannt ist die Neigung der Arsen- und Phosphorsäure zur Bildung von Subsesquisalzen, wie das braune arsensaure und gelbe phosphorsaure Silber, die gewöhnlichen Subarseniate von Kalk, Blei u. s. w. Es giebt aber auch entsprechende Alkalisalze, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen.

Zu einer starken Lösung von arsensaurem oder phosphorsaurem Natron setze man eine Lösung von Aetzna-

tron, bis die Flüssigkeit sich seifig zwischen den Fingern anfühlt. Es mufs wenigstens halb so viel Natron, als schon im Salze ist, hinzugefügt werden, doch ist ein Ueberschufs davon nicht schädlich. Man enge die Flüssigkeit ein, bis ein Häutchen auf der Oberfläche entsteht, und lasse sie dann erkalten. Bei 150° F. kommen Büschel dünner prismatischer Krystalle zum Vorschein, welche sich rasch vermehren und endlich das Gefäfs ausfüllen. Diese Krystalle müssen möglichst schnell getrocknet werden, und die Mutterlauge kann man wegschütten, da sie kaum etwas anderes als das überschüssige Aetznatron und die Unreinigkeiten der Salze enthält. Es ist nöthig, die Krystalle ohne Zeitverlust wieder in dem Doppelten ihres Gewichts an heifsem Wasser zu lösen, die Flüssigkeit zu filtriren und wieder krystallisiren zu lassen.

Beide Salze krystallisiren leicht, so wie ihre Lösungen erkalten, in sechsseitigen, meist dünnen Prismen, welche oft in einer ebenen Fläche endigen, die anscheinend eine gerade Abstumpfung ist. Die Winkel dieser Krystalle wurden nicht gemessen, doch sind zwei derselben stumpfer als die übrigen vier. Das Subarseniat kann man in gröfseren Krystallen als das Subphosphat erhalten; allein die Form ist bei beiden gleich. Als Krystalle verändern sich diese Salze nicht an der Luft; allein in der Lösung absorbiren sie Kohlensäure, und wenn man sie wieder anschiefsen läfst, findet man, dafs eine Portion kohlensauren Natrons hartnäckig den Krystallen anhängt. Durch das beschriebene Verfahren ist es jedoch leicht, schöne Krystalle, frei von Kohlensäure und anscheinend rein zu erhalten.

Eine Lösung des Subarseniats durch einen Ueberschufs von geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd niedergeschlagen, wird genau neutral, und es fällt braunes Silber-Subarseniat nieder, zum Beweise, dafs das Natron-Subarseniat denselben Zustand von Neutralität und folglich

eine ähnliche Zusammensetzung besitzt wie das Silber Subarseniat. Das Subphosphat giebt mit demselben Reagenz gelbes Silber-Subphosphat, und eine Flüssigkeit, die gegen sehr empfindliches Kurkumäpapier entweder neutral oder sehr schwach alkalisch ist. Die Alkalinität mufs indefs zufällig seyn, da sie durch den kleinsten Zusatz von Essigsäure verschwindet. Diese Salze gehören also zu den Subsesquisalzen, welche anderthalb Atome Basis gegen ein Atom Säure enthalten [1]). Als die alleinig bekannten löslichen Salze von dieser Zusammensetzung sind sie interessant. Das Subphosphat ist früher von Dalton krystallisirt erhalten und als Reagenz empfohlen worden [2]); doch setzte er voraus, es enthalte zwei Mal so viel Natron als das gewöhnliche Phosphat. Auch Mitscherlich schlofs aus der Menge der Kohlensäure, die beim Glühen vom phosphorsauren Natron mit kohlensaurem Natron entwickelt wird, auf das Daseyn eines Subsesquiphosphats von Natron [3]). Dasselbe Salz scheint auch Thomson in die Hände gefallen zu seyn, und zwar als zufälliges Product; da er es aber als ein kohlenphosphorsaures Natron beschreibt, war es vermuthlich unrein [4]).

Diese Salze haben folgende Eigenschaften. Sie schmekken stark alkalisch, und wirken auf Chlor und Jod wie freie Alkalien. In der That wird der Ueberschufs ihres Alkalis durch die schwächsten Säuren abgeschieden, selbst durch Kohlensäure, und dann erhält man beim Krystallisiren wiederum das gewöhnliche rhomboidale Phosphat oder Arseniat. Wenn reine Krystalle in neutrales salpetersaures Ammoniak gebracht werden, so entweicht das flüchtige Alkali.

1) Drei Atome Sauerstoff in der Base gegen fünf in der Säure.

2) *Manchester Memoirs N. S. Vol. III p.* 12.

3) *Annal. de chim. et de phys. T. XIX p.* 363.

4) *First Principles etc. Vol. II p.* 451 (Annal. Bd. VI S. 78).

Bei 60° F. lösen 100 Th. Wasser 28 Th. krystallisirtes Natron-Subarseniat, und die Krystalle für sich schmelzen bei 186° F.

Bei 60° F. lösen 100 Th. Wasser 19,6 Th. krystallinisches Natron-Subphosphat, und die Krystalle schmelzen bei 170° F.; sie sind also, obwohl schmelzbarer, doch weniger löslich als das Subarseniat.

Aufserordentlich interessant ist, dafs die Säure des Subphosphats durch Erhitzen dieses Salzes nicht in Pyrophorsäure verwandelt wird, wie es doch beim gewöhnlichen phosphorsauren Natron der Fall ist. Wenn pyrophosphorsaures Natron mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron geglüht wird, so geht es, während Kohlensäure entweicht, gänzlich in Subphosphat über, welches in der gewöhnlichen Form krystallisirt, und keine Pyrophosphorsäure, sondern Phosphorsäure enthält. Diese Umwandlung geht gleich gut vor sich, wenn auch beide Salze, das Carbonat und das Pyrophosphat, vor dem Glühen wasserfrei gemacht wurden; und man kann also ein wasserfreies Subphosphat von Natron erhalten. Eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, dem man eine hinlängliche Menge ätzenden oder kohlensauren Natrons hinzugesetzt hat, kann nicht zur Trockne verdunstet werden, ohne dafs es nicht zu Subphosphat wird. Allein man kann das pyrophosphorsaure Natron stundenlang mit ätzendem Natron kochen, ohne dafs es sich verändert, sobald man nur nicht die Lösung zur Trockne verdampft; es krystallisirt hernach in der ursprünglichen Form, und zeigt nicht die geringste Anlage zur Bildung eines Subpyrophosphats.

Ich mufs hier voranschicken, dafs die vorhergehenden und viele andere, später zu erwähnende Thatsachen am leichtesten durch die Hypothese erklärt zu werden scheinen, dafs die Phosphorsäure, im Gegensatz zur Pyrophosphorsäure, charakterisirt ist durch die Neigung, sich mit drei Atomen Base zu verbinden; — dafs das gemeine

phosphorsaure Natron z. B. phosphorsaures Natron und Wasser ist, und zur Formel hat: $\dot{Na}^2 \dot{H} \dddot{P}$ [1]). Dieſs basische Wasser kann nun durch ein Atom von irgend einer der gewöhnlichen Basen ersetzt werden, z. B. durch ein Atom Natron, wie in unserem Subphosphat, dessen Formel ist $\dot{Na}^3 \dddot{P}$, oder durch ein Atom Silberoxyd [2]), wie in dem gelben Subphosphat von Silber, und so in den übrigen Subphosphaten. Wir haben hier einen Leitfaden, die Neigung der Phosphorsäure zur Bildung solcher Subsesquisalze einzusehen; so tauscht das gemeine phosphorsaure Natron, welches wir als Fällmittel anwenden, sein basisches Wasser gegen eine fixe Basis aus. Wiewohl also ein Phosphat von neutraler Zusammensetzung, wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron, nicht wasserfrei gemacht werden kann, ohne nicht in ein Pyrophosphat überzugehen, so können doch die Subphosphate, da sie einen Ueberschuſs an fixer Base haben, wasserfrei gemacht werden, wie Stromeyer beobachtet hat; und in der That lassen sie sich auch nicht in pyrophosphorsaure Salze umwandeln.

Die Pyrophosphorsäure von Clark, welche in dem pyrophosphorsauren Natron vorhanden ist, scheint sich nur mit zwei Atomen Basis zu verbinden.

Phosphorsäure, welche in weiſsen Flaschen, durch Verbrennung von Phosphor in Luft oder Sauerstoffgas erzeugt worden, oder die, welche stark geglüht worden, macht, wie wir später finden werden, eine dritte Abänderung von Phosphorsäure aus. Diese dritte Varietät zeichnet sich dadurch aus, daſs sie für sich Eiweiſs ge-

1) Hr. Graham schreibt die Formel so $\dot{Na}^2 \dot{H} \dddot{P}$, nimmt also das Wasserstoff- und Phosphoratom doppelt so groſs als Berzelius. Wir haben hier immer die Berzelius'schen Werthe beibehalten. *P.*

2) Wenn zugleich die beiden Atome Natron durch zwei Atome Silberoxyd ersetzt werden. *P.*

rinnen macht, dafs sie, selbst ungebunden, Niederschläge erzeugt in Chlorbarium, Chlorcalcium u. s. w.

Ich habe viel Zeit und Mühe darauf verwandt, das Verbindungswasser in den vorhergehenden basischen Salzen zu bestimmen. Beide Salze wirken, wenn sie durch Erhitzung getrocknet werden, mit eben der Heftigkeit als ätzende Alkalien auf Glas, absorbiren Kohlensäure mit Begierde, und halten eine kleine, aber merkliche Menge Wasser in der intensivsten Hitze zurück. Die Aufgabe ist daher mit Schwierigkeiten umgeben.

(1) Vortreffliche harte Krystalle von basisch arsensauren Natron verlieren nichts, wenn sie gepülvert an trockne Luft gelegt werden. Auf's Vorsichtigste in einer Platinflasche auf dem Sandbade getrocknet, verloren:

1)	42,42	Gran krystall. Salz an Wasser	21,13	in Proc.	49,81
2)	26,04	- - - - - -	12,94	- -	49,69
3)	41,0	- - - - - -	20,40	- -	49,76
				Mittel	49,75

Diese Resultate zeigen die gesammte Wassermenge, welche das Salz durch alleinige Wirkung der Hitze verliert; denn als eine Vorlage luftdicht mit der Flasche verbunden, und das Salz darauf in jedem Versuch einige Minuten lang bis zur vollen Rothgluth erhitzt wurde, verlor es nichts mehr am Gewicht. Es fand keine merkliche Absorption von Kohlensäure statt, wenn der Versuch auf diese Weise ausgeführt wurde. Das Salz war nicht geschmolzen, und in der That schmilzt es auch nicht in starker Weifsglühhitze.

Defsungeachtet enthält das geglühte Salz noch Wasser, wie sich zeigen läfst, wenn man es mit einem Körper schmilzt, der fähig ist, sich mit dem Ueberschufs des Alkalis zu verbinden. Doppelt-chromsaures Kali läfst sich in einer Glasröhre über der Weingeistlampe leicht im flüssigen Zustand erhalten. Wirft man in diefs schmelzende und wasserfreie Salz geglühtes Subarseniat, so ent-

weicht eine merkliche Menge Wasser, welche sich in dem oberen Theil der Röhre verdichtet.

Versuch 1. Ungefähr 50 Gran geschmolzenen doppelt-chromsauren Kalis, wie es beim Erkalten zerfällt, aber noch warm, wurden in die Platinflasche gebracht, welche die 13,1 Gran geglühten Salzes von dem früheren zweiten Versuch enthielt, und das Ganze mittelst einer Weingeistlampe eine beträchtliche Zeit lang im Zustande der Schmelzung erhalten. Das Salz verlor noch 0,16 Gran, ohne dafs sich grünes Chromoxyd bildete. Dieser nachträgliche Verlust macht 0,62 Proc. vom krystallisirten Salze aus, und erhebt den gesammten Betrag des Wassers auf 50,31 Procent.

Versuch 2. 25,57 Gran krystallisirten Subarseniats wurden, mit etwas Wasser, in einen Tiegel gethan, welcher schon 20 Gran reiner wasserfreier Arsensäure enthielt, die schon zuvor über der Weingeistlampe in einer sie nicht zersetzenden Hitze geglüht worden war. Das Ganze wurde vorsichtig getrocknet und endlich bei Rothglühhitze geschmolzen. Der Verlust betrug 12,8 Gran oder 50,06 Procent.

Versuch 3. Zu 25,11 Gran doppelt-arsensauren Natrons, das zuvor im Tiegel geschmolzen worden, wurden 45,5 Gran basisch arsensauren Natrons und eine zur Lösung des Ganzen hinlängliche Menge von Wasser hinzugesetzt. Vorsichtig in einem, wie gewöhnlich, zum Theil mit einem Uhrglase bedeckten Tiegel eingetrocknet, und endlich bis zum Rothglühen erhitzt, verlor das Subarseniat 22,88 Gran oder 50,29 Procent. Diese letztere Methode ist gewifs die vorzüglichste für diefs Problem.

Das Mittel aus den angeführten drei Versuchen giebt den gesammten Wassergehalt des basisch arsensauren Natrons zu 50,22 Procent, während die durch Hitze allein ausgetriebene Menge nur 49,75 Procent beträgt. Mithin beträgt die zurückgehaltene Menge 0,47 Procent.

Wenn das geglühte Salz, welches diese kleine Was-

sermenge noch enthält, in äufserst feines Pulver verwandelt, und darauf abermals auf dem Sandbade erhitzt wird, so wird alles Wasser ausgetrieben, bis auf eine blofse Spur.

Wiewohl die von dem geglühten Salze zurückgehaltene Wassermenge klein ist, darf sie doch nicht unbeachtet bleiben, da sie auf eine innere Veränderung des Subarseniats hindeutet. In offenem Feuer geglüht absorbirt diefs Salz Kohlensäure und braust dann lebhaft mit Säuren. Zu gleicher Zeit wird das Salz wasserfrei. Diefs mag davon herrühren, dafs das Natronhydrat zu kohlensaurem Natron geworden ist.

Eine Portion basisch arsensauren Natrons, welche über der Weingeistlampe getrocknet worden, wurde gepülvert und auf's Neue in demselben Tiegel mit einer Quantität kohlensauren Ammoniaks geglüht, so dafs (wie zu glauben stand) das Maximum von Kohlensäure absorbirt werden mufste. Das Salz ward unbedeckt eine Zeit lang in schwacher Rothglühhitze erhalten, nachdem schon alles kohlensaure Ammoniak davon gegangen war. Es fand sich, dafs die Menge der absorbirten Kohlensäure sich am genauesten bestimmen liefs, wenn man das Gas über Quecksilber mit einer kleinen Menge wenig verdünnter Salzsäure entwickelte.

Elf Gran des geglühten Salzes lieferten 0,49 Kubikzoll Kohlensäure bei 60° F., also 0,23 Gran, denen 0,56 Gran kohlensauren Natrons entspricht. 100 Theile des geglühten Salzes enthielten also 2,1 Kohlensäure oder 5,1 kohlensaures Natron; 2,1 Kohlensäure entsprechen 0,9 Wasser; allein 50 Th. geglühten Salzes halten, wie zuvor gezeigt, 0,47 Wasser zurück, folglich müssen 100 Th. geglühten Salzes 0,94 Wasser zurückhalten. Es erhellt demnach, dafs die Kohlensäure gerade in der Menge zugegen war, welche zur Ersetzung des Wassers erfordert wurde. Die Kohlensäure wird nicht durch eine intensive Weifsglühhitze ausgetrieben.

Anzunehmen, dafs unser Salz die beträchtliche Menge Natron, welche kohlensauer wird, als zufällig und nicht als wesentlich enthalte, ist durchaus unzulässig; denn zu allen diesen Versuchen wurde das Salz in klaren, grofsen und vollkommenen Krystallen angewandt. Einer solchen Annahme widerspricht auch die Bestimmung des Natrongehalts.

Der Wassergehalt des Salzes, nämlich 50,22 Proc., ist nicht leicht mit unseren besten Bestimmungen der Atomgewichte zu vereinigen. Nimmt man das von Berzelius gegebene Atomgewicht der Arsensäure an, welches ich bestätigt gefunden habe, so würde ein Salz mit:

24	Atom [1]) Wasser enthalten	50,82	Proc.	Wasser
$23\frac{1}{2}$	- - -	50,29	-	-
23	- - -	49,75	-	-

Das Resultat unserer Versuche stimmt genau mit der mittleren Zahl, ist vielleicht verträglich entweder mit 23 oder 24 Atomen Wasser. Vermuthlich werden die Chemiker mit mir darin übereinstimmen, dafs die letzte Annahme die wahrscheinlichste sey. Wenn dem so ist, so ist es sonderbar, dafs das Subarseniat nur dadurch vom Arseniat abweicht, dafs 1 Atom Natron durch 1 Atom Wasser ersetzt ist, denn das letztere Salz enthält 25 At. Wasser.

Es ist bekannt, dafs die analytische Bestimmung der Säure in den Arseniaten und Phosphaten mit bedeutender Schwierigkeit verknüpft ist, hauptsächlich wegen der Wandelbarkeit in den Verhältnissen der Niederschläge.

41,87 Gran krystallisirten basisch arsensauren Natrons, gefällt durch einen Ueberschufs von reinem essigsauren Bleioxyd, gaben eine neutrale Mutterlauge, und eine

1) Wir sind hier genöthigt (sagt Hr. Graham) ein Doppelatom Arsensäure ($\overset{\therefore}{\text{As}}=1440,1$) anzunehmen, und diese basischen Salze zu betrachten als zusammengesetzt aus 1 Atom Arsensäure (enthaltend 5 Atome Sauerstoff) und 3 Atomen Base (enthaltend 3 Atome Sauerstoff).

Menge von basisch arsensaurem Blei, welches ohne Filtrum durch Abgiefsen gewaschen und durch Rothglühen getrocknet 46,41 Gran wog. 35,17 Gran dieses basisch arsensauren Bleioxyds frisch geglüht und in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst, gab mit schwefelsaurem Natron 35,86 Gran schwefelsauren Bleioxyds, welche 26,38 Bleioxyd enthalten. Bei solchen Berechnungen sind hier die Berzelius'schen Zahlen angewandt. Die analysirte Portion des basisch arsensauren Bleis enthielt demnach 8,79 Arsensäure, und die gesammten 46,41 Gran jenes Bleisalzes enthalten 11,62 Arsensäure. Das krystallisirte basisch arsensaure Natron enthält also 27,76 Proc. Arsensäure.

Das Natron des Salzes ward auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Arsensäure wurde durch essigsaures Bleioxyd gefällt und dieses abfiltrirt, die Flüssigkeit erwärmt und der Ueberschufs des Bleis durch kohlensaures Ammoniak entfernt. Die Lösung des entstandenen essigsauren Natrons wurde nun filtrirt, eingeengt, in einem Platintiegel auf einem Sandbade mit gröfster Vorsicht zur Trockne verdampft, der Rückstand zum Theil mit einem Uhrglase bedeckt, und zuletzt durch volle Rothglühhitze zersetzt, wobei der Tiegel mit dem Uhrglase bedeckt blieb, da bei dem Aufbrausen während der Zersetzung der essigsauren Salze kleine Theilchen mit beträchtlicher Kraft in die Höhe geworfen werden, und sonst verloren gegangen seyn würden. Die Lösung des kohlensauren Salzes wurde dann filtrirt, in einem Tiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand strenge roth geglüht. Nachdem ich alle nöthigen Vorsichtsmafsregeln hatte kennen lernen, bekam ich folgende Resultate:

Versuch I. 39,98 Gran krystallisirten basisch arsensauren Natrons lieferten 15,61 kohlensaures Natron, entsprechend 9,14 Natron. Das Salz enthielt also 22,87 Procent Natron. 22,87 Natron enthalten aber 5,85 Sauerstoff, und 50,22 Wasser enthalten 45,74 Sauerstoff. Der

Sauerstoff des Wassers beträgt also 7,819 Mal so viel als der der Base. Da aber drei Atome Sauerstoff in der Base sind, so sind 7,819×3 oder 23,457 Atome Sauerstoff im Wasser.

Versuch II. 40,3 Gran krystallisirten Subarseniats lieferten 15,73 kohlensaures Natron, entsprechend 9,21 Natron, das Salz enthält also 22,85 Procent Natron.

Versuch III. 21,62 Gran krystallisirten Subarseniats gaben 8,41 kohlensaures Natron, entsprechend 4,93 Gran oder 22,8 Procent Natron.

Diese Versuche stimmen sehr gut unter sich; doch bin ich zweifelhaft, ob diese Methode das Alkali bei den Arseniaten mit voller Genauigkeit, und nicht etwas in Ueberschufs gebe. Das allgemeine Resultat der Analysen wäre demnach folgendes:

Natron-Subarseniat.	Versuch.	Rechnung mit 23 At. Wasser.
Arsensäure	27,76	27,69
Natron	22,85	22,55
Wasser	50,22	49,75
	100,83	100,00.

(2) Die zur Analyse genommenen Krystalle des basisch phosphorsauren Natrons waren kleiner als die des basisch arsensauren, aber gut ausgebildet und merkwürdig rein, frei von jeder Spur von Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlensäure.

Versuch I. Eine kleine Portion des Salzes ward gepülvert und in eine trockne Atmosphäre gebracht, wobei es etwas an Gewicht verlor. Von dem so getrockneten Salze verloren 29,12 Gran, als sie, wie es beim Subarseniat beschrieben ist, in einer Platinretorte geglüht wurden, 16,07 Gran oder 55,19 Procent Wasser.

Versuch II. 21,83 Gran krystallisirten Salzes, auf dem Sandbade in der Platinretorte erhitzt, verloren 12,05 Gran oder 55,20 Procent Wasser. Darauf über der Weingeistlampe bis zum Rothglühen erhitzt, schien der

Verlust nur 12,01 Gran zu betragen; allein das geglühte Salz hatte, trotz aller Vorsicht, etwas Kohlensäure angezogen, und brauste nun mit Säuren. Beide Versuche geben daher dasselbe Resultat.

Das Salz enthielt noch etwas Wasser, etwa zwei Mal so viel als das Subarseniat unter denselben Umständen. Als aber das geglühte Subphosphat in ein unfühlbares Pulver verwandelt und dann abermals erhitzt ward, ging der gröfsere Theil des zurückgehaltenen Wassers leicht davon.

Versuch III. 19,36 Gran krystallisirten Salzes mit frisch geglühtem Bleioxyd geschmolzen, verloren 10,84 Gran oder 55,99 Procent, d. h. den ganzen Wassergehalt des Salzes.

Versuch IV. Zu 17 Gran frisch im Tiegel geschmolzenen Natron-Biphosphats wurden 35,54 Gran krystallisirten Natron-Subphosphats gesetzt, nebst einer solchen Quantität Wasser, als zur Lösung der Salze bei der Digestion nöthig war. Abgedampft zur Trockne und Rothgeglüht, ohne es zu schmelzen, erlitt das Salz einen Verlust von 19,92 Gran. 100 krystallisirten Salzes verloren also 56,05 Wasser.

Unter Zutritt von Kohlensäure geglüht, absorbirt das Subphosphat wie das Subarseniat das Gas, wobei es zugleich wasserfrei wird; bei Wiederauflösung in Wasser liefert es aber wieder Krystalle von der ursprünglichen Form und Zusammensetzung, die eine Spur von Kohlensäure enthalten.

Eine Quantität Subphosphat bestand nach dem Glühen in einem offenen Tiegel aus 100 basisch phosphorsaurem Natron und 2,3 Kohlensäure.

Eine andere Portion, mit einer Masse von trocknem kohlensauren Ammoniak in demselben Tiegel geglüht, bestand aus 100 Natron-Subphosphat und 2,25 Kohlensäure.

Eine Quantität Subphosphat, die in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak gelöst, und dadurch also mit

einer grofsen Menge Kohlensäure verunreinigt worden, wurde drei Mal geglüht und dazwischen immer gepülvert. Zuletzt bestand sie aus 100 Subphosphat und 1,7 Kohlensäure, oder 100 Subphosphat und 4,3 Carbonat.

Aus dem letzten Versuche scheint zu folgen, dafs durch das Pülvern und abermalige Glühen des Salzes die Menge der Kohlensäure vermindert wird, wie das Wasser bei dem Hydrat desselben Salzes.

Das geglühte Salz schmolz nicht bei starker Weifsglühhitze, sondern nahm, wo es das Platin berührte, eine schön blaue Farbe an.

Nach dem Mittel aus den beiden oben beschriebenen Versuchen enthalten 100 krystallisirtes phosphorsaures Natron 56,03 Wasser. Dreiundzwanzig Atome würden nur 55,61 Procent und vierundzwanzig Atome 56,66 Procent Wasser geben [1]).

Das Natron des Subphosphats wurde direct bestimmt in gleicher Weise wie das Natron des Subarseniats.

Versuch I. 41,23 Gran krystallisirten Salzes gaben 17,27 kohlensauren Natrons, entsprechend 10,12 Natron. Darnach enthalten 100 krystallisirten Salzes 24,54 Natron.

Versuch II. 40 Gran krystallisirten Salzes gaben 16,97 kohlensauren Natrons, entsprechend 7,03 Gran oder 24,87 Procent Natron.

Es wurde auch versucht die Phosphorsäure direct zu bestimmen durch Fällung mit salpetersaurem Silber, welche eine entweder genau neutrale oder schwach alkalische Mutterlauge giebt. Das Resultat war 18,6 Procent Phosphorsäure, welches gewifs der Wahrheit nahe kommt. Allein es wurde entdeckt, dafs das basisch phosphorsaure Silberoxyd eine Portion vom salpetersauren Silber mit niederrifs, welche sich zwar durch anhaltendes Waschen vermindern, aber nicht gänzlich entfernen liefs. Das basisch arsensaure Silberoxyd hat dieselbe Eigenschaft. So

1) Das Doppelatom von Phosphorsäure ($\dddot{P}$)=892,3 angenommen. *G.*

wurde gefunden, dafs, um 27,5 krystallisirten Natron-Subphosphats zu fällen, 38,1 Gran geschmolzenen salpetersauren Silberoxydes nöthig waren, was die nach der Theorie erforderliche Menge um mehr als einen Gran übertrifft. 25 Gran krystallisirten Natron-Subarseniats erforderten 31,08 Gran salpetersauren Silbers zur vollständigen Fällung, also ebenfalls einen Ueberschufs vom Fällmittel. Aus diesen Niederschlägen wurden durch Erwärmung Dämpfe von salpetriger Säure entwickelt. Als genau neutrales salpetersaures Ammoniak zuerst mit einer Lösung von Natron-Subarseniat gemischt wurde, war eine geringere Menge salpetersauren Silberoxyds erforderlich; 30,05 Gran salpetersauren Silberoxyds liefsen noch einen Ueberschufs von arseniger Säure, wenn sie zu 25 Gran basisch arsensauren Natrons gesetzt wurde; nach Zusetzen von noch 0,06 Gran salpetersauren Silberoxyds enthielt aber die Flüssigkeit einen Ueberschufs von Silber; allein das salpetersaure Ammoniak hält in der Lösung eine Spur vom basisch arsensauren Silberoxyd zurück. Es ist sonderbar, dafs das reine basisch arsensaure Silber, wie es auf dem zuletzt erwähnten Wege gefällt worden, nichts aus einer Lösung vom salpetersauren Silberoxyd mit sich reifst. Diefs zeigt, dafs das basisch arsensaure Silberoxyd das lösliche Nitrat blofs im Augenblick der Fällung niederreifst, durch eine Art chemischer Verwandtschaft, die sehr verschieden ist von der Anziehung der Thierkohle zu manchen in Lösung befindlichen Stoffen.

Zusatz von ein wenig Essigsäure zu einer Lösung von basisch arsensauren Natron veranlafst einen beträchtlichen Abgang in dem Betrage des durch das salpetersaure Silberoxyd bewirkten Niederschlags.

Aus dem Natrongehalt des untersuchten Salzes kann mit Zuverlässigkeit gefolgert werden, dafs dasselbe ein Subsesquiphosphat ist. Die Krystalle bestehen aus:

Subsesquiphosphat von Natron	43,97
Wasser	56,03
	100,00.

2) Basisch phosphor- und basisch arsensaures Kali.

Die entsprechenden Kalisalze wurden zwar dargestellt, allein es gelang nicht sie rein zu erhalten.

Als ätzendes Kali in Ueberschufs zu Phosphorsäure gesetzt wurde, wurde die, obwohl verdünnte Lösung schlammig, und es entstand ein theils flockiger und theils sandiger Niederschlag. Der Niederschlag in beiden Gestalten ist, nach der Untersuchung des Dr. Thomson [1]), Biphosphat von Kali. Als Arsensäure in gleicher Weise mit einem Ueberschufs von ätzendem Kali behandelt wurde, fiel kein unlösliches Salz nieder, als aber die Lösung eingedampft wurde, krystallisirte es fast ganz in Form kleiner Nadeln. Diese Krystalle konnte ich nicht vom kohlensauren Kali befreien; sie waren entweder durch sich selbst oder durch die Gegenwart von freiem Kali aufserordentlich zerfliefslich. Es ist aller Grund zu glauben, dafs sie ein dem Natronsalz entsprechendes basisches Salz ausmachen.

Krystallisirtes basisch phosphorsaures Kali läfst sich indefs bilden durch Zusammenschmelzen von Phosphorsäure mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Kali (es wurde Bicarbonat angewandt). Eine starke Auflösung krystallisirt in kleinen Nadeln, wie die vorherigen basischen Salze. Diese Krystalle waren ungemein löslich, und hielten etwas kohlensaures Kali zurück, waren aber nicht ganz zerfliefslich. Sie fällten aus überschüssigem salpetersauren Silberoxyd das gelbe Subphosphat, und gaben eine neutrale oder schwach alkalische Mutterlauge.

Das lösliche basisch arsen- und basisch phosphorsaure Natron bietet eine günstige Gelegenheit dar, die

1) *Inorganic Chemistry, Vol. II.*

entsprechenden unlöslichen basischen Erd- und Metallsalze darzustellen. Bekanntlich entstehen die Salze dieser Art zwar auch wenn neutrale arsen- oder phosphorsaure Alkalisalze als Fällmittel angewandt werden. Die darauf folgende und unvermeidliche Sauerheit der Mutterlauge verhindert aber leicht die vollständige Fällung, da die phosphorsauren Salze, mit wenigen Ausnahmen, in einem Ueberschufs von Säure löslich sind.

3) Basisch arsen- und basisch phosphorsaurer Baryt.

Zu einer Lösung des basisch arsensauren Natrons wurde Chlorbarium bis zum geringen Ueberschufs hinzugesetzt. Der Niederschlag war erst gallertartig und bestand aus einer wenig durchscheinenden Masse; als man aber die Flüssigkeit erwärmte, ward der Niederschlag sogleich kleinflockig und schwer, und sank zu Boden. Die Mutterlauge war stark alkalisch, und der Niederschlag, fand sich, hatte eine Quantität vom basisch arsensauren Natron mit niedergerissen, von welcher er durch fortgesetztes Waschen nicht ganz befreit werden konnte. Berzelius hat bemerkt, dafs der Baryt am meisten geneigt ist, sich mit der Phosphorsäure zu einem neutralen Salze zu verbinden; diefs gilt auch für die Arsensäure und erklärt die obige Störung der Fällung, da wahrscheinlich ein wenig neutrales Salz gebildet wurde. Das Verfahren wurde nun umgekehrt, d. h. in eine grofse Menge neutraler Lösung von Chlorbarium eine Lösung von 50 Gran basisch arsensauren Natrons allmälig und unter Umrühren hinzugeschüttet. Es fiel schnell ein pulverförmiger schwerer Niederschlag zu Boden. Die filtrirte Mutterlauge stellte die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers in einigen Stunden nicht ganz wieder zu Blau her; allein sie wirkte zugleich alkalisch auf Kurkumäpapier, wiewohl schwach. Der Niederschlag liefs sich indefs leicht auswaschen. Während er noch feucht war hatte er auf dem Filter eine merkliche Spur von Kohlen-

säure angezogen; und als er erhitzt wurde, zeigte er, wie die entsprechenden Alkalisalze, eine bedeutende Begierde zur Kohlensäure. 22,33 Gran dieses Salzes, über der Weingeistlampe bis zur Rothgluth erhitzt, zeigten sich bei einer Analyse als bestehend aus:

Kohlensäure	0,18	
Arsensäure	7,10	32,06
Baryt	15,05	67,94
	22,33	100,00.

Können wir einer einzigen Analyse trauen, so enthält das Salz einen Ueberschufs von Baryt; denn der Theorie nach sollte das Subsesquiarseniat von Baryt bestehen aus:

Arsensäure	1440,1	33,4
Baryt	2870,6	66,6
	4310,7	100,0.

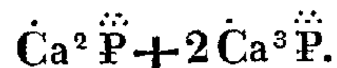
Wird eine Lösung vom basisch phosphorsauren Natron zu Chlorbarium hinzugefügt, so fällt ein entsprechender basisch phosphorsaurer Baryt als ein schwerer, kleinflockiger Niederschlag zu Boden, während die Mutterlauge neutral oder fast neutral bleibt.

4) Basisch arsen- und basisch phosphorsaurer Kalk.

Der basisch arsensaure Kalk, gebildet durch Eingiefsen von Chlorcalcium in das basisch arsensaure Natron, ist ein massiger, gallertartiger Körper, und bleibt auch so beim Erhitzen. Er reifst basisch phosphorsaures Natron mit nieder, doch im geringeren Grade als der auf demselben Wege dargestellte basisch arsensaure Baryt. Bereitet auf dem umgekehrten Wege, fällt das Subarseniat in wenig gelatinösen Massen nieder, wiewohl es im All-

gemeinen flockig aussieht, besonders nachdem die Flüssigkeit erwärmt worden. Die Mutterlauge von 50 Gran eines auf diese Weise gefällten basisch arsensauren Natrons gebrauchte mehre Minuten, um geröthetes Lackmuspapier unzweideutig zu bläuen, war also nur schwach alkalisch. Der Niederschlag scheint also genau dem basisch arsensauren Natron zu entsprechen. Die Eigenschaften des Subphosphats schienen ähnlich zu seyn. Ein solches Phosphat kommt in der Natur vor, ist aber bis jetzt noch nicht künstlich dargestellt worden.

Berzelius beweist das Daseyn eines anderen basisch phosphorsauren Kalks, welcher den Namen des basisch phosphorsauren Kalks der Knochen erhalten hat, — eines gallertartigen Körpers, welcher gebildet wird, wenn man Chlorcalcium in einen Ueberschufs von phosphorsaurem Natron schüttet, oder wenn man phosphorsauren Kalk in Salzsäure löst und durch Ammoniak niederschlägt. Die Zusammensetzung dieses Phosphats ist sonderbar und ohne Gleichen, indem es, nach der einfachsten Ansicht, die darüber aufgestellt werden kann, aus drei Proportionen Phosphorsäure und vier Proportionen Kalk besteht. Es wird von Gay-Lussac als $\frac{3}{4}$ Phosphat bezeichnet, weil das vorhergehende das $\frac{2}{3}$ Phosphat genannt worden ist. Die Anomalie verschwindet einigermafsen, wenn man diefs Salz ansieht als eine Verbindung von einer Proportion neutralen phosphorsauren Kalks mit zwei Proportionen des Subsesquiphosphats. Seine Formel wäre alsdann:



$$\dot{Ca}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\dot{Ca}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}.$$

Berzelius findet die geglühten Ochsenknochen bestehend aus einem solchen phosphorsauren Kalk und einer geringen Menge von kohlensaurem Kalk. Seine Analyse kann so aufgestellt werden:

Phosphorsaurem Kalk	Phosphorsäure	46,45	
	Kalk	49,7	51,86
Kohlensaurem Kalk	Kalk	2,16	
	Kohlensäure	1,69	
		100,00.	

Der einzige Zweifel, welcher bei dieser Ansicht obwalten kann, entspringt aus dem Umstand, dafs die Gegenwart der Kohlensäure in den geglühten Knochen kein Beweis von dem Daseyn der Kohlensäure in den ungeglühten ist. Wir wissen, dafs das basisch phosphorsaure Natron beim Glühen eine veränderliche Menge Kohlensäure absorbirt. Die Menge der in der Knochenerde enthaltenen Kohlensäure ist gleichfalls veränderlich. Ein Stück, welches vor länger als einem Jahre geglüht worden war, enthielt davon 1,2 Procent. Da diefs unterhalb der Berzelius'schen Bestimmung lag, so pülverte ich eine Portion desselben, und erhielt sie bei einer kaum bis zur Rothgluth gehenden Hitze einige Minuten lang in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak. Durch diese Behandlung verlor die Erde jedoch Kohlensäure, enthielt jetzt von ihr nur 0,5 Procent. Eine andere Portion, ebenfalls gepülvert und mäfsig erhitzt, allein ohne kohlensaures Ammoniak, behielt 0,57 Proc. Kohlensäure.

Die Knochenerde, wenn sie auch in hoher Temperatur geglüht worden, enthält Phosphorsäure und nicht Pyrophosphorsäure, indem der Ueberschufs an Basis den Uebergang der ersteren in letztere verhindert. Als aber acht Unzen Knochenerde mit zwei Unzen Schwefelsäure gemischt und wieder geglüht wurden, fand sich hernach, dafs sie einen starken Antheil einer das Silber weifs fällenden Säure enthielten.

5) Basisch arsen- und basisch phosphorsaures Bleioxyd

Wenn basisch arsensaures oder basisch phosphorsaures Natron in eine überschüssige Lösung von essigsaurem

Bleioxyd gegossen wird, so findet sich in dem niederfallenden Salz ein Ueberschufs von Basis. Ich nahm daher zum umgekehrten Procefs meine Zuflucht. Zu 50 Gran basisch arsensauren Natrons wurde allmälig und unter Umrühren eine Lösung von 50 Gran essigsauren Bleioxyds hinzugesetzt, wobei also die erstere Lösung in Ueberschufs blieb. Das basisch arsensaure Blei wurde durch Abgiefsen gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigte. Bis zu schwacher Rothgluth erhitzt, erlangte es eine gelbe Farbe, die indefs beim Erkalten wieder weifs wurde; durch die Hitze war es etwas zusammengebacken, aber nicht geschmolzen. 15,25 Gran wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst, und durch einen Ueberschufs von schwefelsaurem Natron gefällt. Das schwefelsaure Blei belief sich auf 15,41 Gran, entsprechend 11,336 Gran Bleioxyds. Die Waschwässer bekamen durch Schwefelwasserstoff eine braune Farbe; allein die darin enthaltene Menge Blei war zu gering, um bestimmt werden zu können. Diese Analyse liefert eine schlagende Bestätigung des Atomgewichts der Arsensäure, wie es Berzelius aus seiner Zerlegung der arsenigen Säure durch Schwefel abgeleitet. Ich stelle hier die Resultate meiner Analyse neben die Zusammensetzung desselben Salzes, wie sie jener vollendete Analytiker aus seinen eigenen Angaben berechnet hat.

	Analyse.	Theorie von Berzelius.
Arsensäure	25,67	25,61
Bleioxyd	74,33	74,39

Bei einer anderen Analyse war die Menge des Bleis, welche der Fällung durch das schwefelsaure Natron entging, beträchtlicher, wegen der Anwesenheit von zu vieler Salpetersäure. Das Resultat war 74,18 Procent Bleioxyd. Diefs Salz halte ich von allen arsensauren für das pafslichste zur directen Bestimmung des Gehalts an Arsensäure.

II. Von den neutralen phosphor- und pyrophosphorsauren Salzen.

Wie bekannt, ist das phosphorsaure Natron stark alkalisch, wiewohl es allgemein für ein neutrales Salz angesehen wird. Mitscherlich fand, dafs eine Lösung dieses Salzes noch halb so viel Säure erfordere, als es schon enthält, wenn ihm seine alkalische Reaction genommen werden soll. Diefs Resultat habe ich im Allgemeinen bestätigt gefunden, wiewohl ich nicht genau den Sättigungspunkt ausmitteln konnte, da das Probepapier diefs- und jenseits des muthmafslichen Neutralitätspunkts, auf einer beträchtlichen Strecke, zweifelhafte Anzeigen gab.

Wiewohl Herrn Clark's Versuche es sehr wahrscheinlich machen, dafs das phosphorsaure Natron von der gewöhnlichen Form fünfundzwanzig Atome Wasser enthält, so war es doch zweckmäfsig diesen Punkt durch einen sorgfältigen Versuch zu bestätigen. Es wurden daher reine Krystalle genommen, welche etwa vor sechs Monaten dargestellt worden und trocken waren, aber noch glänzende Flächen besafsen. An einem feuchten Tage wurde eine Portion davon behufs der Analyse gepülvert und zwanzig Stunden lang zwischen trocknem Fliefspapier geprefst. Ein Krystall, der gleichzeitig neben dem Papier der Luft ausgesetzt ward, blieb vollkommen glänzend. 35,44 Gran des Salzes sorgfältig getrocknet und zur Rothgluth erhitzt verloren 22,29 Gran Wasser, folglich besteht das krystallisirte Salz aus:

Phosphorsaurem Natron	37,1
Wasser	62,9
	100,0

Unser Resultat giebt 25,22 Atome Wasser, und bestätigt also die frühere Bestimmung.

Hrn. Clark gebührt das volle Verdienst, die Veränderungen entdeckt zu haben, welche das phosphorsaure

Natron durch die Wirkung der Hitze erleidet, und seine Beschreibung des pyrophosphorsauren Natrons ist sehr vollständig [1]). Er bemerkte gleichfalls den Zusammenhang zwischen dem Uebergang in das Pyrophosphat und dem Verlust des einen Atomen Wassers, welches zu seiner Vertreibung eine weit höhere Temperatur erfordert, als die übrigen vierundzwanzig. Allein er unterhielt nicht die in seinem Aufsatz hingeworfene Idee, dafs diefs Atom Wasser die Function einer Base in der Constitution des Salzes verrichte.

Das phosphorsaure Natron enthält drei Atome Base, nämlich zwei Atome Natron und ein Atom Wasser; und wenn es zu Erd- oder Metallsalzen gesetzt wird, giebt es Niederschläge, welche immer drei Atome Basis enthalten, nämlich drei Atome Erde oder Oxyd, wie beim basisch phosphorsauren Silber, oder ein Atom Wasser und zwei Atome des anderen Oxyds, wie beim phosphorsauren Baryt. Diese Niederschläge liefern den strengsten Beweis von der basischen Function jenes einen für das phosphorsaure Natron wesentlichen Atoms Wasser, da sie nur durch die gewöhnlichen Gesetze der Doppel-Zersetzung und durch keine andere Annahme erklärt werden können. Andrerseits enthält das pyrophosphorsaure Natron nur zwei Atome Natron als Basis, und giebt daher doppeltbasische Niederschläge.

In seinem *Traité de chimie* spricht Hr. Dumas gelegentlich von einem dritten phosphorsauren Natron, welches von den beiden andern verschieden sey, und dadurch erhalten werde, dafs man eine Lösung des gewöhnlichen Phosphats lange Zeit in der Siedhitze erhalte; ich habe aber keine Beschreibung, noch anderweitige Nachricht von diesem neuen Salze auffinden können. Um diesen Punkt aufzuhellen, liefs ich eine Unze phosphorsaures und eben so viel pyrophosphorsaures Natron, je-

1) *Edinb. Journ. of Science, Vol. VII p.* 298 (dies. Ann. Bd. XVI S. 509 und 609).

des für sich, in einer Flasche mit mehren Unzen Wasser drei Wochen lang täglich einige Stunden sieden. In beiden Lösungen erschien bald ein schwerer flockiger Niederschlag, in der vom pyrophosphorsauren Natron jedoch am reichlichsten. Nach Herausnahme der Flüssigkeiten aus den Flaschen fanden sich diese stark angefressen. Die Lösung des Pyrophosphats lieferte nach dem Filtriren und Eindunsten, bis auf den letzten Tropfen, Krystalle von unserem Subphosphat. Es hatte offenbar Alkali aus dem Glase aufgenommen, während ein Theil seiner Säure sich zugleich mit dem Bleioxyd des Glases verbunden, und einen in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag gebildet. Allein die Lösung des gekochten phosphorsauren Natrons füllte sich, nachdem sie filtrirt, eingeengt und an einen kühlen Ort gestellt worden, mit krystallinischen Blättchen, welche die feinsten Häutchen darstellten und einen schönen Seidenglanz besafsen. Nachdem die Mutterlauge abgegossen worden, lieferte diese eine zweite, dritte und vierte Ernte von Krystallen, die dasselbe sonderbare Ansehen besafsen. Die letzten Tropfen der Flüssigkeit waren noch alkalisch, doch wie mir schien nicht ganz so stark als das phosphorsaure Natron. Die Krystallisation geschah hiebei allmälig, und nicht übereilt und verworren. Dem Aeufseren nach würde Keiner diese seideglänzenden Häutchen für phosphorsaures Natron gehalten haben. Bei genauer Betrachtung liefsen sich indefs kleine, vollkommen rhomboidale Plättchen von der gewöhnlichen Form des phosphorsauren Natrons unterscheiden, und es fand sich, dafs das Krystallisationswasser genau dem des rhomboidalen Phosphats gleich war. In einer trocknen Atmosphäre verloren überdiefs eine Portion der seidenglänzenden Plättchen und eine gleiche Menge zerstofsener Krystalle vom gewöhnlichen Phosphat ihr Wasser gleichen Schritts. Es ist also klar, dafs wir das phosphorsaure Natron beinahe von einem ungewöhnlichen Ansehen erhalten haben. Ich werde Gelegenheit haben in

der Folge dieses Aufsatzes andere Umstände kennen zu lernen, unter welchen das Phosphat dasselbe Ansehen annimmt. Wenn man die seidenglänzenden Plättchen auflöst und umkrystallisirt, zeigen sich wieder die soliden Rhomboide. Es wurde ferner durch Versuche ausgemittelt, daſs weder das Phosphat noch das Pyrophosphat eine Veränderung erleidet, wenn es eine Woche lang mit Wasser in einer Silberschale gekocht wird, worin keine Zersetzung stattfinden kann. Es kann daher keinen Zweifel unterliegen, daſs diese Salze durch die Siedhitze keine Veränderung erleiden, sobald sie nicht auf die Substanz der Gefäſse einwirken. Selbst in gewöhnlicher Temperatur greift nach Monaten eine Lösung dieser alkalischen Salze eine Glasflasche an und wird trübe.

III. Von den sauren phosphorsauren Salzen.

1) Vom doppelt-phosphorsauren Natron.

Dieſs Salz ist, wie ich sogleich zeigen werde, so vielen Veränderungen in seiner Constitution und seinen Eigenschaften fähig, daſs es als eine der interessantesten chemischen Substanzen betrachtet werden kann. Die Thatsachen, die ich in dieser Beziehung mitzutheilen habe, sind sicher die auſserordentlichsten in diesem Aufsatz, und sie wurden daher mit Sorgfalt, wenngleich nicht ohne beträchtliche Schwierigkeit bestimmt.

Ich hatte eine Gelegenheit, die Dimorphie dieses Salzes wahrzunehmen und die Beobachtungen Mitscherlich's zu bestätigen, daſs beide Krystallformen dieselben chemischen Eigenschaften und denselben Wassergehalt besitzen. Von den vier Atomen Wasser, welche die Krystalle enthalten, verlieren sie, wie ich finde, zwei Atome bei 212° F., und, bei Erhitzung bis zu 375° F., kein Theilchen mehr.

I. So enthielten 4,96 Gran gepülverter Krystalle, nachdem sie mehre Tage auf dem Wasserbade getrock-

net worden waren, nur noch 0,76 Wasser, bestanden also aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	18,09
	118,09.

Diefs ist so nahe wie möglich eine Hälfte des ganzen Wassergehalts dieser Krystalle, welche, nach Mitscherlich's Versuchen, bestehen aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	35,57
	135,57.

II. 10,01 Gran Salz enthielten nach dem Trocknen auf dem Wasserbade 1,53 Wasser; diefs macht 18,04 Wasser auf 100 Th. trocknen Salzes, wie zuvor.

III. 50 Gran Krystalle verloren auf dem Wasserbade 6,52 Gran; ihr ganzer Wassergehalt wäre nach der Theorie 12,77.

Es ist mit allem Grund zu glauben, dafs die beiden zurückgehaltenen Atome Wasser wesentlich für die Constitution des Biphosphats sind, und dafs dessen Zusammensetzung durch die Formel $\dot{Na}\dot{H}^2\dddot{P}$ ausgedrückt werden kann.

Es enthält drei Atome Basis, nämlich ein Atom Natron und zwei Atome Wasser, verbunden mit einem Doppel-Atom Phosphorsäure. Das Salz kann nicht den Verlust einer Portion dieses Wassers erleiden, ohne nicht eine neue Reihe von Eigenschaften anzunehmen. Es sind demgemäfs drei Atome Sauerstoff in der Base (zwei in dem Wasser und eins in der Basis) und fünf in der Säure. Krystallisirt enthält das Salz aufserdem zwei Atome Krystallisationswasser.

Die Krystalle des doppelt-phosphorsauren Kalis enthalten nur zwei wesentliche Atome Wasser, und der Glanz ihrer Flächen leidet nicht durch die Hitze eines Wasser-

bades, noch durch irgend einen Temperaturgrad unter 400° F.

Zu salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, bewirkt die Lösung beider dieser Biphosphate einen sehr reichlichen Niederschlag vom gelben Subphosphat des Silbers, und wenn man vorsichtig Ammoniak hinzusetzt, so dafs blofs der Ueberschufs der freigewordenen Salpetersäure fortgenommen wird, so fällt alle Phosphorsäure in diesem Zustand nieder. Es ist zu bemerken, dafs die drei Atome Base des doppelt-phosphorsauren Alkalis bei dieser Fällung durch drei Atome Silberoxyd ersetzt werden.

2) Zweite Abart des doppelt-phosphorsauren Natrons, das doppelt-pyrophosphorsaure.

Wenn doppelt-phosphorsaures Natron, welches zuvor auf dem Wasserbade getrocknet worden ist, nun auf einem Bad von Schnellloth (*solder-bath*) allmälig erhitzt wird, so beginnt es bei ungefähr 375° F. Wasser zu verlieren, und ehe die Temperatur auf 400° F. gestiegen ist, hat es ein Atom oder genau die Hälfte des Wassers, das es besafs, verloren. Das so getrocknete Salz kann darauf bis 450° F. erhitzt, und eine Stunde und länger in dieser Temperatur erhalten werden, ohne weiter einen Verlust zu erleiden. Wird es rasch in einer Glasröhre erhitzt, so erleidet es nahe bei 400° F. eine halbe Schmelzung, und dieselbe Quantität von Wasser geht im Zustand des Siedens davon.

I. So verloren 2,62 Gran von dem auf dem Wasserbade getrockneten Salze, als sie in einer dünnen Glasröhre erhitzt wurden, bei 400° F., auf einmal 0,2 Gran Wasser, was die Hälfte von dem ist, welches sie besafsen, nämlich 0,396 Gran; sie wurden darauf vier Stunden lang einer Temperatur zwischen 450° und 470° F. ausgesetzt, ohne noch nur 0,01 Gran zu verlieren.

II. 18,45 Gran krystallisirten Biphosphats verloren bei 400° F. auf dem Metallbad (*solder-bath*) 3,68 Gran.

Diefs sind 27,04 von 35,57 Th. Wasser, welche mit 100 Th. trocknen Salzes in den Krystallen verbunden sind. Das Salz hatte 3,04 Atome Wasser verloren.

III. Eine Quantität Salz, dem zuvor seine zwei Atome Krystallwasser genommen worden, wurden drei Stunden lang in einer Temperatur zwischen 400° und 460° F. erhalten. 11,19 Gran des so getrockneten Salzes enthielten 0,9 Wasser oder bestanden aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	8,72
	108,72.

Das zurückbehaltene Wasser beträgt 0,981 Atom, also sehr nahe 1 Atom.

IV. Eine Quantität Salz, das bis 400° F. erhitzt worden, wurde in Wasser gelöst, zur Trockne verdampft, und darauf einige Tage lang auf einem Metallbade einer nicht 400° F. übersteigenden Temperatur ausgesetzt. 13,94 Gran des so getrockneten Salzes enthielten noch 1,06 Gr. Wasser, wie es sich fand, als das Salz bei Rothglühhitze geschmolzen ward; es bestand also aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	8,23
	108,23.

Diefs ist weniger als ein Atom, was 8,89 Th. ausmachen würde; allein die Temperatur, bei welcher das Salz all sein Wasser verliert, liegt nur wenige Grade über der, bei welcher es das in Rede stehende Atom abgiebt; und eine verlängerte Berührung mit der Luft bei 400° F. veranlafst, wie bei diesem Versuch, ein theilweises Entweichen des letzten Atoms Wasser.

Das erhitzte Salz, welches ein Atom Wasser enthält, ist noch sehr löslich und besitzt eine saure Reaction, aber es ist in seinen Eigenschaften wesentlich verändert. Zur Lösung des salpetersauren Silberoxyds ge-

setzt, bewirkt es einen sparsamen erdigen, weifsen, pulverförmigen Niederschlag und eine sehr saure Flüssigkeit. Durch vorsichtigen, blofs den Ueberschufs der Salpetersäure abstumpfenden Zusatz von Ammoniak wird die gesammte Phosphorsäure in diesem Zustand niedergeschlagen. Der Niederschlag ergab sich bei der Analyse als pyrophosphorsaures Silber, enthaltend zwei Atome Silberoxyd, verbunden mit einem Doppel-Atom Phosphorsäure.

Von diesem, zur Rothgluth erhitzten, aber nicht geschmolzenen Niederschlag wurden 18,75 Gran in Salpetersäure gelöst und durch Salzsäure gefällt; sie lieferten dadurch 17,82 Gran Chlorsilber, entsprechend 14,41 Silberoxyd. Die Zusammensetzung dieses phosphorsauren und des pyrophosphorsauren Silberoxyds, dem es zu entsprechen scheint, ist folgende:

	Versuch.	Theorie.
Silberoxyd	76,85	76,49
Phosphorsäure	23,15	23,51
	100,00	100,00.

Zu essigsaurem Bleioxyd gesetzt, schlägt diefs abgeänderte Biphosphat gleichfalls pyrophosphorsaures Bleioxyd nieder. Die Säure dieses letzten Salzes wurde durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, und als sie darauf mit kohlensaurem Natron gesättigt ward, lieferte sie Krystalle vom pyrophosphorsauren Natron.

Nun enthält diese Varietät des doppelt-phosphorsauren Natrons, welche Bipyrophosphat genannt werden mag, ein Atom basisches Wasser, und seine Formel ist $\dot{Na}\dot{H}\ddot{P}$, oder es enthält zwei Atome Base, wie das Silbersalz, welches es niederschlägt. Es bewirkt auch einen Niederschlag in Chlorbarium, und ist in dieser Beziehung von dem eigentlichen Biphosphat verschieden. Alle meine Versuche, das doppelt-pyrophosphorsaure Natron in Kry-

stallen zu erhalten, schlugen fehl. Immer trocknete es zu einer zerreiblichen weifsen Kruste ein.

3) Dritte Abart des doppelt-phosphorsauren Natrons.

Als das eben beschriebene Salz auf einem Metallbade mehre Tage einer Temperatur zwischen 400° und 470° F. ausgesetzt wurde, verlor es an Gewicht. Von dem gesammten 35,57 Th. Wasser wurden bei einem Versuch nur 3,48, und bei einem anderen 2,81 Th. Wasser zurückgehalten. Bei anderen Versuchen, bei denen das Salz auf einem Sandbad wahrscheinlich bis zu einer nicht viel unter 600° F. liegenden Temperatur erhitzt wurde, ging das gesammte Wasser fort, mit Ausnahme von 0,38 auf 100 Th. trocknen Salzes. Das Salz wurde in der That sehr nahe wasserfrei. Wenn man nun auf das so getrocknete Salz Wasser giefst, so wird der gröfsere Theil auf einmal gelöst; allein eine unbeständige Menge bleibt ungelöst; diese schwankt von 6,57 bis 18 Th. auf 100 Th. Salz, wächst aber mit dem Hitzgrad, dem das Salz ausgesetzt worden war. Diese unlösliche Substanz ist eine vierte Varietät des Biphosphats, wie ich sogleich näher zeigen werde. Da bewiesen werden kann, dafs diefs unlösliche Salz gleiche Zusammensetzung mit dem Biphosphat hat, so folgt, dafs der lösliche Antheil in seiner Zusammensetzung nicht geändert worden ist.

Der unlösliche Theil erscheint als ein schweres dichtes Pulver; allein da ein Theil desselben lange Zeit in der Flüssigkeit schweben bleibt, so ist die Filtration nöthig, um das lösliche Salz im Zustande der Reinheit zu erhalten.

Die vorhergehenden zwei Varietäten des doppelt-phosphorsauren Natrons besitzen eine deutlich saure Reaction; allein die Lösung dieses Salzes ist genau neutral, was durch sehr sorgfältige Versuche ausgemittelt wurde. Diese Eigenschaft ist das beste und deutlichste Kennzeichen, welches ich von dieser Varietät angeben kann. Eine

Lösung des Salzes eingeengt, setzt nichts von der unlöslichen Varietät ab, sondern bildet nur Ringe vom trocknen Salz am Rande der Flüssigkeit, welche löslich sind. Es ist mir nicht gelungen, es im Vacuo der Luftpumpe oder auf anderen Wegen krystallisirt zu erhalten. Das Salz trocknete immer zu einer bröcklichen weifsen Kruste ein, welche bei einem Versuch, als sie bei 212° F. getrocknet wurde, 11,56 Th. Wasser auf 100 Th. trocknen Salzes enthielt. Diefs Salz bewirkt, wie das vorhergehende, in Chlorbarium einen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt es einen bedeutenden weifsen pulverförmigen Niederschlag, und die Flüssigkeit wird stark sauer. 8,38 Gran dieses Niederschlags, getrocknet und zur Rothgluth erhitzt, doch nicht geschmolzen, fanden sich bestehend aus 6,58 Silberoxyd und 1,8 Phosphorsäure, oder in 100 aus 77,32 Silberoxyd und 22,68 Phosphorsäure; während das neutrale pyrophosphorsaure Silberoxyd, welches zwei Atome Silberoxyd enthält, aus 76,49 Silberoxyd und 23,51 Phosphorsäure besteht. Die Uebereinstimmung ist genau genug, um zu zeigen, dafs unser Silberniederschlag dasselbe neutrale Phosphat ist, wie das, was entsteht, wenn die zweite Varietät des doppelt-phosphorsauren Natrons auf dieselbe Weise gefällt wird. Wie jene Varietät liefert auch diese Form des Biphosphats bei Behandlung mit ätzendem Natron Krystalle von pyrophosphorsaurem Natron.

Hinsichtlich der richtigen Zusammensetzung dieser Varietät bin ich bedeutend in Zweifel. Wir sind berechtigt zu vermuthen, dafs das doppelt-phosphorsaure Natron in einem wasserfreien Zustand existiren kann, bei dem es löslich in Wasser und neutral gegen Lackmuspapier ist. Die Formel dieses Salzes kann seyn $\dot{Na}\overset{\therefore}{P}$.

Es mufs jedoch eingeräumt werden, dafs sich aus der Zusammensetzung des Silberniederschlags keine Bestätigung dieser Ansicht über die Zusammensetzung des Natronsalzes herleiten läfst. Der Theorie nach sollte der

Niederschlag doppelt-phosphorsaures Silber seyn; allein ein solches Salz existirt nicht, da das von **Berzelius** beschriebene doppelt-phosphorsaure Silber die neue Modification der Phosphorsäure enthält.

4) Vierte oder unlösliche Abart des doppelt-phosphorsauren Natrons.

Erhitzt man irgend eine der vorhergehenden Varietäten des doppelt-phosphorsauren Natrons auf einige Minuten bis zu einer der dunkeln Rothgluth nahe kommenden, sie aber nicht erreichenden Temperatur, so wird sie, wenn sie es nicht schon war, wasserfrei und zugleich unlöslich in Wasser. In einem Tiegel über der Lampe läfst sich das Salz leicht überhitzen. Am zweckmäfsigsten fand ich es, eine Quantität des krystallisirten Biphosphats in einen Platintiegel zu thun, diesen mit Sand umschüttet in einen hessischen Tiegel zu stellen, und nun das Ganze in offenes Feuer zu stellen, wo es nur langsam erhitzt wurde. Ich achtete auf den Zeitpunkt, wenn der Sand ringsum in einem kleinen Abstand von dem Platintiegel rothglühte, und nahm dann das Ganze vom Feuer. Das Ansehen des erhitzten Salzes hängt ganz von Umständen ab. Wenn man rasch feuert, geräth das Salz beim Verluste seiner zwei wesentlichen Atome Wasser in Flufs, und stellt dann eine schlackige und harte Masse dar. Verstärkt man aber die Hitze allmälig, so entweicht das Wasser ohne Schmelzung, und das Pulver schrumpft und backt blofs etwas zusammen. In beiden Fällen ist aber das dabei entstehende Salz dasselbe. Es läfst sich leicht zum unfühlbarsten Pulver verwandeln, und in diesem Zustand erleidet es durch eine anhaltende Digestion mit einer grofsen Menge siedenden Wassers nur eine langsame Einwirkung. Wenn es sich löst, scheint es in die vorhergehende Varietät überzugehen. Der Analogie nach läfst sich aber schliefsen, dafs das in Rede stehende Salz, wenn es stärker erhitzt werden könnte, ohne ihm eine

andere (noch zu beschreibende) Veränderung einzuprägen, vollkommen unlöslich seyn würde. Das doppelt-phosphorsaure Kali bietet diese Analogie dar [1]).

Diefs letzte Salz (das doppelt-phosphorsaure Kali) enthält nur die zwei wesentlichen Atome Wasser. Wird es über 400° F. erhitzt, beginnt es eine halbe Schmelzung zu erleiden, wenn man auch die Hitze langsam gesteigert hat; es wird dann theilweis unlöslich, ohne die Veränderungen zu zeigen, welche dieser Erscheinung beim doppelt-phosphorsauren Natron vorangehen. Eine noch höhere, der Rothgluth nahe kommende Temperatur macht das doppelt-phosphorsaure Kali so unlöslich wie das doppelt-phosphorsaure Natron. Allein das doppelt-phosphorsaure Kali kann in einem Platintiegel geschmolzen und bis zur Weifsgluth erhitzt werden, ohne eine fernere Veränderung zu erleiden; nachdem es so stark erhitzt worden, läfst es sich gepülvert stundenlang mit siedendem Wasser digeriren, ohne sich in dem Grade zu lösen, dafs die Flüssigkeit merklich auf eine Lösung des salpetersauren Silberoxyds wirkt. Daraus ist also zu schliefsen, dafs wenn das doppelt-phosphorsaure Natron hinreichend erhitzt werden könnte, es ebenfalls vom Wasser keine Einwirkung erleiden würde. Verdünnte Säuren haben keine Einwirkung auf diese unlösliche Varietät des doppelt-phosphorsauren Natrons; allein Alkalien ziehen bei langer Digestion eine Portion Phosphorsäure aus. So weit sich urtheilen läfst, scheint die Säure darin nicht in einem modificirten Zustand vorhanden zu seyn.

5) Fünfte Abart des doppelt-phosphorsauren Natrons, das metaphosphorsaure Natron.

Wenn die vorhergehende unlösliche Varietät oder das Biphosphat in irgend einem Zustande in einem Platintiegel bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt wird, so geräth es in Flufs, und stellt beim Erkalten ein durchsichtiges Glas dar, welches in einer feuchten Atmosphäre zerfliefst und

[1]) Dasselbe beobachtete bereits Mitscherlich (Lehrb. 394) P.

sehr löslich im Wasser ist. Durch diese Schmelzung hat das Salz eine höchst merkwürdige und bleibende Umwandlung seiner Eigenschaften erlitten. Die Lösung besitzt, verglichen mit der des krystallisirten Biphosphats, eine sehr schwache saure Reaction. Denn 4,3 wasserfreies kohlensaures Natron zu 100 geschmolzenes doppelt-phosphorsaures Natron gesetzt, geben diesem eine deutlich alkalische Reaction. Setzt man dieses Salz zu salpetersaurem Silberoxyd, so wird die Phosphorsäure beinahe gänzlich mit dem Silberoxyd niedergeschlagen als gelatinöse Flokken, welche, wenn sie bis etwa 212° erhitzt werden, zu einem weichen Solidum zusammenbacken und in ihrer Zusammensetzung dem Natronsalz entsprechen. Dieser Silberniederschlag verliert Säure beim Auswaschen. Er kommt in seinen Eigenschaften mit dem von Berzelius beschriebenen Silber-Biphosphat überein, und scheint beim Auswaschen in ein Sesquiphosphat überzugehen. B. bildete es durch Zusatz von Phosphorsäure zu salpetersaurem Silber; allein die von ihm angewandte mufs frisch aufgelöste glasige Säure gewesen seyn [1]).

Fügt man das geschmolzene doppelt-phosphorsaure Natron zu Chlorbarium hinzu, so wird fast alle Phosphorsäure mit dem Baryt niedergeschlagen, als gallertartige Flocken, welche, wie das Natronsalz, nur ein Atom Basis auf ein Doppel-Atom Phosphorsäure enthalten. Allein alle anderen Eigenschaften dieses Salzes hängen davon ab, dafs die Säure eine wesentliche Umänderung in ihrer Beschaffenheit erhalten hat. Die Säure kann auf dem gewöhnlichen Wege abgeschieden werden, nämlich durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd, Waschung des phosphorsauren Bleis und Zersetzung desselben durch ei-

1) *Ann. de chim. et de phys. T. XLVI p.* 143 (diese Annalen, Bd. XIX S. 332).

nen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Nachdem man die saure Flüssigkeit zur Entweichung des Schwefelwasserstoffgases hat einige Stunden stehen lassen, ohne sie zu sättigen, bewirkt sie in Chlorbarium immer einen opalweifsen flockigen Niederschlag, der sogleich entsteht, wenn auch die Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Diefs ist, wie ich gefunden, gleichfalls ein Kennzeichen der frisch für sich geglühten Phosphorsäure. Die Säure unseres Salzes besitzt auch die Eigenschaft, Eiweifs zu coaguliren. In der That scheint diese Säure die glasige Phosphorsäure zu seyn, welche von neueren Schriftstellern übereilt für die Pyrophosphorsäure ausgegeben worden ist, von ihr aber gänzlich abweicht. Ich werde mir die Freiheit nehmen, die Säure des geschmolzenen doppelt-phosphorsauren Natrons, zufolge einer Hypothese über ihre Constitution, die ich gleich auseinandersetzen will, vorläufig *Metaphosphorsäure* zu nennen, und das geschmolzene Salz: metaphosphorsaures Natron.

Das metaphosphorsaure Natron ist unlöslich in Alkohol. Seine Lösung in Wasser wird nicht durch die Zeit geändert; wenigstens liefs sich bei einer Lösung, die mehre Monate aufbewahrt worden, keine Veränderung wahrnehmen. Setzt man sie einer nicht über 100° F. hinausgehenden Temperatur aus, so wird sie, wie sie concentrirter wird, klebrig, und endlich trocknet sie zu einer durchsichtigen, spröden, gummiähnlichen Haut ein. Alle meine Versuche, diefs Salz durch langsame Verdunstung in freier Luft oder mittelst der Luftpumpe zu krystallisiren, schlugen fehl. Es zeigte niemals die geringste Spur von Krystallisation. Viele der unlöslichen metaphosphorsauren Salze fallen indefs als Hydrate nieder, die eine flüssige Form haben, und diefs mag denn auch die Form seyn, welche das Natronsalz anzunehmen geneigt ist.

Das wasserhaltige metaphosphorsaure Natron, nachdem es bei gewöhnlicher Temperatur der Luft über Schwefelsäure im Vacuo der Luftpumpe getrocknet worden, fand sich bestehend aus:

Metaphosphorsaurem Natron	100
Wasser	10,86

bei einem Versuch, bei dem 11,64 Gran des wasserhaltigen Salzes 1,14 Gran durch Schmelzung bei Rothglühhitze verloren. Diefs macht 1,22 Atome Wasser.

Bis zu 400° F. erhitzt, scheint das wasserhaltige Salz noch ein Atom Wasser zurückzuhalten und in das doppelt-pyrophosphorsaure Natron überzugehen. 13,94 Gran, mehre Tage lang bei 400° auf einem Metallbad getrocknet, enthielten noch 1,06 Wasser. Das Salz bestand also aus:

Doppelt-phosphorsaurem Natron	100
Wasser	8,23
	108,23.

Diefs ist weniger als ein Atom Wasser (8,89); allein der überschüssige Verlust an Wasser läfst sich durch die Länge der Zeit erklären, während der es der Hitze ausgesetzt war, da hiebei eine kleine Menge desselben in die unlösliche und wasserfreie Varietät übergeführt seyn mochte. Das getrocknete Salz giebt bei Lösung in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd einen kalkigen, weifsen, schweren Niederschlag, welcher offenbar nicht das gewöhnliche metaphosphorsaure Silberoxyd war. Eine Portion des Salzes wurde daher mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und die Säure auf die übliche Weise vom Niederschlage abgeschieden. Die Säure trübte Eiweifs nicht, fällte auch nicht das Chlorbarium; allein als sie mit ätzendem Natron gesättigt wurde, gab sie vortreffliche Krystalle vom pyrophosphorsauren Natron. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dafs die Metaphosphorsäure in den Zustand der Pyrophosphorsäure zurückgeführt ward. Es fragt sich nun: Ist diese Umwandlung blofs Folge davon, dafs das metaphosphorsaure Natron einer gewissen Temperatur (400° F.) ausgesetzt wurde, oder wirkte das Wasser mit, und entspringt die Umwandlung aus der

Verwandtschaft der Phosphorsäure zum Wasser, als Basis, und Natron? Nun wurde durch Versuche gefunden, dafs das wasserfreie, geschmolzene, metaphosphorsaure Natron, wie es zuerst gebildet worden, keine Veränderung erlitt, wenn es mehre Tage lang in einer Temperatur zwischen 400° und 600° F. erhalten wurde. Die Veränderung ist daher dem wasserhaltigen Salze eigen, und wird durch die Dazwischenkunft des Wassers bewirkt.

Eine Lösung des metaphosphorsauren Natrons kann mit ätzendem Natron behandelt und selbst gekocht werden, ohne dafs die Säure ihre Natur ändert; wenigstens fällt die Salzlösung das Silber noch weifs, und die abgeschiedene Säure macht Eiweifs gerinnen. Die Lösung kann gar ohne Veränderung der Säure mäfsig eingetrocknet werden; wenn sie aber auf einem Sandbade scharf getrocknet wird, und das Alkali in hinreichender Menge zugegen ist, wird das gewöhnliche basisch phosphorsaure Natron gebildet.

Das metaphosphorsaure Natron bildet eine Reihe unlöslicher Metaphosphate, wenn es den Lösungen von Erd- und Metallsalzen hinzugesetzt wird.

Metaphosphorsaurer Baryt.

Des metaphosphorsauren Baryts ist bereits erwähnt worden. Da dieses Salz in einem Ueberschufs von metaphosphorsaurem Natron löslich ist, so wird es am besten bereitet, wenn man diefs Salz zu einem Ueberschufs von Chlorbarium hinzusetzt. Es entsteht ein reichlicher, weifser Niederschlag, und die Mutterlauge bleibt sauer. Dieser Niederschlag, gewaschen und bei 600° F. getrocknet, bildet eine spröde Masse; bis zur Rothgluth erhitzt, giebt diese Wasser aus und erleidet eine unvollkommene Schmelzung. 11,86 Gran des geglühten Salzes wurden in reiner Salpetersäure gelöst, was mit bedeutender Schwierigkeit geschah, und dann durch schwefelsaures Natron

gefällt. Der schwefelsaure Baryt betrug 9,69 Gran, entsprechend 6,36 Gran Baryt. Die Zusammensetzung dieses metaphosphorsauren und eines doppelt-phosphorsauren Baryts ist folgende:

	Metaphosphorsaurer	Doppelt-phosphorsaurer
	Baryt.	
Baryt	53,62	51,75
Phosphorsäure	46,38	48,25
	100,00	100,00.

Unser Salz enthält demnach 1,87 Procent Phosphorsäure weniger. Ich glaubte, es wäre vielleicht Chlorbarium mit niedergerissen, allein bei Untersuchung einer Portion fand ich sie frei von Salzsäure.

Es wurde jedoch eine andere Quantität metaphosphorsauren Baryts bereitet, mit der Vorsicht, das Chlorbarium in entschiedenerem Ueberschuſs und die Flüssigkeiten in geringerer Verdünnung anzuwenden. 6,61 Gran des geglühten Salzes lieferten 5,24 Gran schwefelsauren Baryt, was 3,44 Gran Baryt entspricht. Die untersuchte Probe bestand also aus:

Baryt	52,04
Metaphosphorsäure	47,96
	100,00

welche Zusammensetzung, verglichen mit der des doppeltphosphorsauren Baryts, sehr nahe mit dieser übereinstimmt.

Die metaphosphorsauren Salze lassen sich im Allgemeinen aus sehr verdünnten Lösungen mit beträchtlicher Schwierigkeit niederschlagen, obwohl sie, einmal gefällt, sehr unlöslich sind. Ungeachtet zu den letzten Waschungen des metaphosphorsauren Baryts heiſses Wasser angewandt worden war, enthielt dieſs doch keine merkliche Spur von Baryt, denn es hatte keine Wirkung auf

schwefelsaure Salze. Der metaphosphorsaure Baryt ist also ein unlösliches Salz.

Der metaphosphorsaure Baryt kann ohne merkliche Veränderung zwei Stunden lang mit Wasser gekocht werden; allein er beginnt sich zu lösen, und die Lösung schreitet in beschleunigtem Maafse vor, bis endlich das Ganze verschwunden ist. Die entstandene Lösung ist stark sauer, und enthält sicher doppelt-phosphorsauren Baryt, denn sie fällt Silber gelb. Wir haben hier also ein Beispiel, wo ein unlösliches Metaphosphat in ein lösliches Phosphat übergeht.

Metaphosphorsauren Kalk.

Setzt man metaphosphorsaures Natron zu einem Ueberschufs von Chlorcalcium, so entsteht ein Niederschlag, dem ähnlich, welcher gebildet wird, wenn man die alkoholische Lösung eines ätherischen Oels in Wasser schüttet. Ein durchsichtiger halbflüssiger Körper von der Consistenz des Pechs sammelt sich am Boden, und dieser ist Hydrat von metaphosphorsaurem Kalk in flüssiger Gestalt, aber unlöslich in Wasser. Diefs Salz scheint Berzelius vorgekommen zu seyn, und ist in seinem Aufsatz über die phosphorsauren Salze beschrieben [1]). Er bildete es durch Fällung des Chlorcalciums mit Metaphosphorsäure, beobachtete aber nicht die Umstände, welche zu einem sicherem Erfolge dieses Processes nöthig sind.

IV. Von den Modificationen der Phosphorsäure.

Das bestimmteste Kennzeichen derjenigen Phosphorsäure, welche in dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron vorhanden ist, besteht in der Neigung Salze zu bilden, die drei Atome Basis auf ein Doppel-Atom Säure

1) *Ann. de chim. et de phys. T. II p.* 172.

enthalten. Von diesen Salzen ist das merkwürdigste das gelbe basisch phosphorsaure Silberoxyd, welches die löslichen Phosphate niederschlagen, wenn sie zu salpetersaurem Silberoxyd hinzugesetzt werden. Diese Säure wirkt nicht auf Eiweifs. Die übrigen Modificationen verwandeln sich geradezu in diese, wenn man ihre Auflösungen in Wasser einige Tage stehen läfst, und rascher, wenn man dieselben kocht; auch wenn man diese Modificationen oder ihre Salze mit drei Proportionen einer fixen Basis schmilzt.

Die Pyrophosphorsäure oder die Säure, welche in dem geschmolzenen phosphorsauren Natron vorhanden ist, hat eine merkwürdige Neigung zur Bildung von Salzen mit zwei Atomen Basis: diefs ist die Zusammensetzung des weifsen pyrophosphorsauren Silbers, welches man durch Fällung eines Silbersalzes mit pyrophosphorsaurem Natron erhält. Diejenigen Salze der vorhergehenden Säure, welche nicht mehr als zwei Atome fixer Basis enthalten, gehen in Pyrophosphate über, wenn sie bis zur Rothgluth erhitzt werden. Die in Rede stehende Säure, im freien Zustande, macht weder Eiweifs gerinnen, noch bewirkt sie einen Niederschlag in Chlorbarium.

Die Metaphosphorsäure hat Neigung Salze zu bilden, die ein Atom Basis auf ein Doppelatom Säure enthalten. Die übrigen Modificationen gehen in Metaphosphorsäure über, wenn sie bis zur Rothgluth erhitzt werden, entweder für sich oder in Berührung mit nicht mehr als einem Atome gewisser fixen Basen, z. B. Natron. Im freien Zustande bewirkt diese Säure Niederschläge in den Lösungen der Barytsalze und der meisten Erd- und Metallsalze; auch bildet sie eine unlösliche Verbindung mit dem Eiweifs. Die glasige oder Metaphosphorsäure scheint im Allgemeinen nur vier Fünftel derjenigen Menge von kohlensaurem Natron lösen zu können, welche sie, nach Verwandlung in Phosphorsäure, zersetzt. Allein ein grofser Theil der Metaphosphorsäure geht, bei Ver-

bindung mit einem Alkali, in Phosphorsäure über, und die Lösung setzt phosphorsaures Natron ab, in Büscheln fein krystallisirter seidenglänzender Blättchen. Es mufs dabei bemerkt werden, dafs das phosphorsaure Natron auch dieses Ansehen darbietet, wenn seine Lösung lange Zeit in einem Glasgefäfs gekocht worden ist (S. 55). Im gegenwärtigen Fall enthält die Flüssigkeit aber aufser den Krystallen noch Metaphosphorsäure.

Nun ist es eine ausgemachte Sache, dafs wenn wir ein Atom von irgend einer Modification der Phosphorsäure nehmen und es mit reinem oder kohlensaurem Natron schmelzen, wir ein metaphosphorsaures, pyrophosphorsaures oder phosphorsaures Salz erhalten, je nachdem wir ein, zwei oder drei Atome Natron angewandt haben. Trennt man die Säure von der Base, so besitzt und behält sie eine Zeit lang die Kennzeichen ihrer jedesmaligen Modification. Es könnte demnach scheinen, dafs die Säure durch das Verhältnifs von Base, mit dem sie zusammengeschmolzen wird, eine Neigung zur Bildung verschiedener Klassen von Salzen bekomme und dafs sie diese Neigung selbst nach Abscheidung aus der anfänglichen Verbindung behalte. Allein ich vermuthe, dafs die Modificationen der Phosphorsäure, wenn sie sich im sogenannten freien Zustande befinden, noch mit ihrer gewöhnlichen Proportion Basis verbunden sind, und dafs diese Basis das Wasser ist. So können die drei Modificationen der Phosphorsäure folgendermafsen zusammengesetzt seyn:

Phosphorsäure	$\dot{H}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
Pyrophosphorsäure	$\dot{H}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
Metaphosphorsäure	$\dot{H} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$

oder sie sind respective ein dreifaches, doppeltes und einfaches Phosphat von Wasser. Wenn man nun eine dieser Verbindungen mit einer starken Basis behandelt, so wird das Wasser ganz oder zum Theil ausgetrieben, *allein der Betrag der mit der Säure verbundenen Ba-*

sis bleibt ungeändert. Es giebt demnach drei Reihen phosphorsaurer Salze, in denen, während der Sauerstoff der Säure fünf ist, der Sauerstoff der Base drei, zwei oder eins ist. Die Zusammensetzung dieser Säure und ihrer Natronsalze ersieht man aus folgender Tafel:

		Sauerstoff im Natron.	Wass.	Säure.
Erste Klasse	Phosphorsäure	0	3	5
	Doppelt-phosphorsaures Natron	1	2	5
	Phosphorsaures Natron	2	1	5
	Basisch phosphorsaures Natron	3	0	5
Zweite Klasse	Pyrophosphorsäure	0	2	5
	Doppelt-pyrophosphorsaures Natron	1	1	5
	Pyrophosphorsaures Natron	2	0	5
Dritte Klasse	Metaphosphorsäure	0	1	5
	Metaphosphorsaures Natron	1	0	5

Die hypothetische Zusammensetzung der wasserhaltigen Säuren kann so aufgestellt werden:

	Säure.	Wasser.
Phosphorsäure	100	37,81 =3 Atome
Pyrophosphorsäure	100	25,21 =2 Atome
Metaphosphorsäure	100	12,61 =1 Atome.

Eine verdünnte Lösung von Phosphorsäure läfst sich bei einer Hitze von 300° F. leicht in einem Platintiegel verdampfen, bis das rückständige Wasser drei Atome beträgt; dann nimmt die Säure eine dunkle Farbe und beim Erkalten eine Syrupsconsistenz an, wiewohl sie heifs dünnflüssiger ist. In diesem Zustand ist die Säure noch ganz Phosphorsäure, und giebt einen ungemischten gelben Niederschlag mit Silbersalzen. Als man sie sieben Tage lang über Schwefelsäure im Vacuo der Luftpumpe stehen liefs, war das Wasser auf 43,5 Th. reducirt, und fast alle Säure in dünnen Tafeln krystallisirt, welche ungemein zerfliefslich und aller Wahrscheinlichkeit nach das

dreifache Hydrat waren. Bei verlängerter Erwärmung bis 300° oder 320° F. verliert die Säure fortwährend Wasser, aber viel langsamer. Bei einem in einem offenen Tiegel angestellten Versuch wurde bei 460° F. das Wasser schnell auf 34,4 Th. oder auf etwas mehr denn $2\frac{2}{3}$ Atome reducirt, und nun fällte die Säure Silbersalze weifs mit einem Stich in's Gelbe; als sie aber mit kohlensaurem Natron neutralisirt wurde, lieferte sie Tafeln von phosphorsaurem Natron, unter denen keine Krystalle vom pyrophosphorsauren befindlich waren. Es wird indefs aus diesem Resultate wahrscheinlich, dafs es ein Hydrat der Phosphorsäure giebt, welches $2\frac{2}{3}$ Atome Wasser auf 1 Atom Säure, d. h. 8 Atome Basis auf 3 Atome Säure enthält, also das Verhältnifs von Basis zur Säure, wie es sich in dem Salze findet, welches Berzelius phosphorsauren Kalk der Knochen nennt.

Bei einer anderen Gelegenheit, bei der die Verdampfung noch langsamer in eine Platinflasche geleitet wurde, ward sicher die eben erwähnte Verbindung nicht gebildet. Allein die Verdampfung bei 415° F. schien, nachdem sie einige Tage gedauert hatte, gänzlich aufzuhören, als das Wasser auf 29,9 Theile oder sehr nahe $2\frac{1}{3}$ At. reducirt worden war. Bei diesem Concentrationsgrad auf gewöhnliche Weise mit Ammoniak neutralisirt, gab die Säure mit Silber einen kalkigen weifsen Niederschlag, ohne Stich in's Gelbe, was die Idee erregt, dafs es ein Säurehydrat von $2\frac{1}{3}$ Atome Wasser giebt, welches sein entsprechendes Silbersalz hat. Wird die so weit concentrirte Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so liefert sie eine Mischung von Krystallen des phosphorsauren und des pyrophosphorsauren Natrons, in welcher die letzteren vorwalten.

Zur Bildung der Metaphosphorsäure ist eine Eindampfung bei weit höherer Temperatur erforderlich; allein das Auftreten dieser Säure wurde beobachtet ehe der Wassergehalt unter 2 Atome, nämlich bei einem Versuch

auf 28,05 Proc. gesunken war. Durch die gröfste Hitze auf einem Sandbade, welche den Schmelzpunkt des Bleis bedeutend übertraf, wurde der Wassergehalt bis auf etwas unter 2 Atome gebracht, nämlich auf 22,99 Theile; dann enthielt die Säure viel Metaphosphorsäure, wie es sich durch ihr Vermögen, das Eiweifs zu coaguliren, zeigte.

In der glasigen Phosphorsäure fand Dulong 100 Theile Säure vereinigt mit 20,6 Wasser, und Rose 100 Theile Säure mit nur 10,42 Wasser. Die letztere Bestimmung giebt ein Atom Wasser weniger, und würde anzeigen, dafs die Phosphorsäure durch Hitze zum Theil wasserfrei gemacht werden kann. Ich gehe nicht in das Detail meiner Versuche über die Hydrate der Phosphorsäure ein, da der Gegenstand schwierig ist, und eine viel genauere Untersuchung erfordert, als ich bisher zu unternehmen vermochte.

Wiewohl ich der Meinung bin, dafs es nur Eine Phosphorsäure giebt, und dafs die Modificationen alleinig von der mit der Säure verbundenen Menge Wasser herrühren, so habe ich doch die gebräuchlichen Namen beibehalten, und selbst einen dritten, die *Metaphosphorsäure*, vorgeschlagen, welcher blofs bezeichnen soll, die Phosphorsäure sey mit etwas Anderem, nämlich 1 At. Wasser, verbunden. Da die Klassen von Salzen, welche die Säurehydrate bilden, ganz verschieden von einander sind, so haben diese Trivialnamen in der Praxis ihre Bequemlichkeit, und sie mögen provisorisch angenommen werden, bis die Chemiker durch eine ausgedehntere Kenntnifs der Salze vorbereitet sind, ihre Nomenclatur mit gröfseren Nutzen, als es jetzt möglich ist, zu verbessern.

Ehe ich schliefse mag es noch erlaubt seyn zu sagen, dafs das doppelt-arsensaure Natron nicht scheint dieselben merkwürdigen Veränderungen zu erleiden als das doppelt-phosphorsaure Natron; wenigstens giebt es, nachdem es verschiedenen Hitzgraden ausgesetzt worden ist, fortwährend mit salpetersaurem Silberoxyd das ge-

wöhnliche braune basisch arsensaure Silberoxyd. Allein die Arsensäure zeigt eine schwächere Verwandtschaft zum Wasser als die Phosphorsäure, und läfst sich leicht durch Hitze wasserfrei machen.

III. *Erläuterungen zu den Aufsätzen XXVII und XXVIII im vorherigen Bande, die Hirn- und Nervenfasern betreffend; von C. Krause.*

Prof. d. A. zu Hannover.

In Beziehung auf die Bemerkungen des Hrn. Prof. Ehrenberg zu meiner Darstellung der Hirn- und Nervenfibrillen kann ich der Versicherung keineswegs beitreten, dafs die Resultate der Beobachtungen desselben und die meiner eigenen in den Hauptsachen übereinstimmen. Der Unterschied liegt in nicht Geringerem, als dafs Hr. Prof. Ehrenberg der Substanz des Hirns und einiger Nerven solche Körner oder Kügelchen, wie sie auch nach seinen Angaben in den meisten Nerven sich finden, abspricht, und in denselben nur Röhren oder Kanäle, innerhalb welcher vermuthlich eine Circulation stattfinde, erblickt; dagegen ich die cylindrischen Hirntheilchen des Menschen als solide (keine Höhle einschliefsende) Fäden oder Fibrillen erkenne, die aus zahlreichen, von einer zähen durchsichtigen Substanz umgebenen und zusammengeklebten, Körnchen oder Kügelchen bestehen. Die scheinbar »äufsere und innere Gränze der Wandung« habe ich an denjenigen Fibrillen, welche dicker als ein einzelnes Kügelchen sind (die kleinsten Kügelchen haben $\frac{1}{1600}$ bis $\frac{1}{1900}$ Lin. Dm.), trotz des Zweifels des Hrn. Prof. E., oft genug gesehen; indessen kann ich die ganze Wandung zusammt ihrer inneren und äufseren Gränze nicht als die Wand eines wirklichen Kanals, sondern nur als eine umhüllende Schicht von derselben Substanz anerkennen, die auch im Innern der Fibrille zwischen den Kügelchen sich findet, und die Fibrille an denjenigen Stellen ganz allein

bildet, an welchen die Kügelchen einander nicht unmittelbar berühren. Die Kügelchen aber, deren Existenz in den Hirnfasern vom Hrn. Prof. E. bezweifelt wird, habe ich seit Jahren zu ungezählten Malen gesehen, und zwar sowohl in den unverletzten zartesten Fibrillen selbst, als auch, indem die Kügelchen durch Zerstörung des Zusammenhanges der Fibrillen von einander sich trennten und *einzeln* zu Gesicht kamen. Meistens erblickte ich sie deutlicher bei einer 350maligen Linearvergröſserung, als bei einer 1050maligen, bis zu welcher Stärke mein Mikroskop reicht, und bei ersterer Theilchen von $\frac{1}{4000}$ Lin. Dm. mit der gröſsten Deutlichkeit und Schärfe mir zeigt und zu messen gestattet; so daſs ich nicht glauben kann, daſs auf eine 3000malige Vergröſserung bei dieser Untersuchung etwas ankomme, um so weniger, als mit der Steigerung der Vergröſserung die Deutlichkeit und Schärfe des Bildes im Mikroskop keineswegs zunehmen kann. Beiläufig bemerke ich, daſs die Objective meines Mikroskops auſserordentlich weite Oeffnungen haben, daſs demselben in glücklicher Vereinigung der wichtigsten Eigenschaften, welche die Engländer mit den Ausdrücken Penetration and Definition bezeichnen, wenige gleichkommen dürften, und daſs es die schwierigsten Probeobjective viel besser zur Anschauung bringt, als die vollkommensten Doublets. — An vorzüglich dicken knotigen Fibrillen, welche $\frac{1}{400}$ Lin., und an den knotigen Anschwellungen, die $\frac{1}{266}$ Lin. im Dm. hielten, habe ich den Uebergang der $\frac{1}{1600}$ bis $\frac{1}{2000}$ Lin. dicken Schicht des Umhüllungs- und Bindungsmittels der Kügelchen, in die stärkeren, aus Zellstoff gebildeten Hüllen (inneres Neurilem) der gröberen Fasern der Nervenwurzeln allerdings gesehen, aber ohne zu ahnen, daſs dieses als »Hauptbeweis für die Röhrenform der Gliederröhren« geltend gemacht werden dürfte, indem ich zugleich den Uebergang körniger Fibrillen aus der Hirnsubstanz in das Innere der gröberen Fasern der Nervenwurzeln erkannte.

Die Nervenfasern von $\frac{1}{120}$ Lin. Dm., welche aus

mehreren aneinander liegenden körnigen Fibrillen bestehen, und von einer röhrenförmigen Scheide aus Zellstoff (nicht Sehnenfasern) umgeben sind, werden vom Hrn. Prof. E. und Anderen gleichfalls schlechthin Röhren genannt. (Vergl. die Untersuchungen von Bogros, und die Berichtigung derselben von Breschet.) Wirkliche Röhren sind sie in so fern, als man den Zusammenhang der kleinen Fibrillen, aus welchen sie zusammengesetzt sind, durch Druck zerstören, und ihre Kügelchen und deren Bindungsmittel aus den, einen stärkeren Widerstand leistenden, röhrenförmigen Scheiden herauspressen kann. Mit demselben Rechte wird man aber z. B. auch die Muskelfasern, deren jede von einer ganz ähnlichen röhrenförmigen Scheide umhüllt wird, Röhren und nicht solide Fasern nennen, und die ansehnlichern $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{160}$ dicken Körner des Pigments im Auge, die aus zahlreichen zusammengeklebten Kügelchen von $\frac{1}{1600}$ bis $\frac{1}{2400}$ Lin. Dm. bestehen, als hohle Blasen ansehen müssen. — Ich würde diese Bezeichnungsweise einer weiteren Erörterung nicht werth halten, wenn sie nicht bei Denen, welche diese Theilchen niemals selbst anschauten, unrichtige Vorstellungen erweckte, und wenn nicht, bevor noch die Thatsache der wahrhaft röhrigen Beschaffenheit der Hirnfasern hinlänglich begründet ist, die physiologische Speculation bereits rege geworden wäre, das Hirn einem Capillargefäfssystem für die Nerven verglichen, und einer Circulation eines Fluidums in demselben nachgeforscht werden soll. Eine aufser allem Zweifel gestellte Entdeckung einer Circulation wird freilich meine Ansicht von dem Bau der feinsten Hirnfasern sogleich vollständig widerlegen.

Eine Deutung der Fig. 6 der Abbildungen des Hrn. Prof. Ehrenberg habe ich mir nicht gestatten wollen, sondern dieselbe nur zu einer ungefähren Vergleichung mit einer Erscheinung benutzt, welche mir von einer Durchschneidung solcher Hirntheile herzurühren scheint, welche aus longitudinalen und transversalen Fasern gewebt sind.

Dafs man nicht immer nach Wunsch longitudinale Durchschnitte erhält, giebt Hr. Prof. E. selbst zu. Niemals habe ich auf Durchschnittsflächen der Hirnmasse Lumina von Nervenröhren erblicken können, sondern alle die von den Durchschnitten der zähen Umhüllungs- und Verbindungssubstanz gebildeten Ringe — (welche nicht selten von Querstreifen durchzogen werden, so dafs mehrere aneinanderliegende Fasern zugleich durchschnitten seyn müssen, und welche überhaupt im kleineren Mafsstabe den Querdurchschnitten gröfserer Nerven ähnlich sehen) — waren von mehr oder weniger aneinander geprefsten Körnchen ausgefüllt.

Da ich, seit längeren Jahren mit mikroskopischen Untersuchungen der organischen Elemente vertraut, bei jeder Wiederholung derselben an Nervengebilden, unter gleichen äufseren Bedingungen jedesmal dieselben Formverhältnisse mit Sicherheit von Neuem erkannte, und der genauen Beschreibung des Gesehenen Zeichnungen und Angabe der mikrometrisch gefundenen Dimensionen beigefügt habe, so kann ich es auf sich beruhen lassen, dafs Hr. Prof. E. seine Beobachtungen für schärfer hält, als die meinigen, und sogar nicht glauben will, wenn auch andere die Kügelchen erkennen würden, dafs ich dieselben früher gesehen habe. Sehr gern erkläre ich, dafs ich unter der Aeufserung: »dafs *wir* kaum die Richtung der gröberen Fasern und Bündel in der Hirnmasse (des Menschen) mit einiger Sicherheit kennen, aber von dem häufig ganz verschiedenen und kreuzenden Laufe der Fibrillen noch so viel als nichts wissen« — Hrn. Prof. Ehrenberg nicht mit begriffen habe, da mir zwar dessen grofse Verdienste um andere Zweige der Naturwissenschaften nicht fremd sind, jedoch in Betreff der Forschungen desselben am Hirn des Menschen nur dessen Aufsatz in No. 7 des Jahrg. 1833 dies. Ann. mir bekannt ist. Erfreulich ist es, dafs derselbe seine Thätigkeit auch diesem Gegenstande zuwendet, welches den physiologischen Doctrinen gewifs förderlich seyn wird.

Nachschrift. — Veranlaſst durch die vorhergehenden Bemerkungen hat mir Hr. Prof. Ehrenberg nachstehende Zeilen mitgetheilt und mich ermächtigt sie hier hinzuzufügen. — »Ich glaube, daſs es besser sey eine weitere Discussion abzubrechen und Anderen zu überlassen, weise die Gegenbemerkungen des Hrn. Prof. Krause, als gar zu vielseitig gegen meine Beobachtungen streitend, zurück, und habe neuerlich meinen früheren Entdeckungen über die Röhrenform der Hirnfasern noch die hinzugefügt, auch runde Lumina der Röhren darzustellen, obschon die Nervenbündel meist comprimirt sind. Der gefüllte und entleerte Zustand, der Act des Fortrückens der inneren Masse beim Druck und die sichtbare Wandung schienen mir schon früher so sichere Beweise für die Röhrenform, daſs ich den neusten sogar für überflüssig halte.« — *P.*

IV. *Bemerkung zu einer Berichtigung.*

Bei Aufnahme der Reclamation des Hrn. Professor Frommherz in Betreff der Uebermangansäure (S. 677 d. vor. Bds.) bin ich den Lesern eine Erklärung schuldig geblieben, die ich, da sie wesentlich ist zur Beurtheilung der erhobenen Ansprüche, hier nachzutragen für nöthig erachte. Allerdings ist die Zersetzung des übermangansauren Baryts durch Schwefelsäure der Weg, auf welchem man reine Uebermangansäure erhalten kann; daſs Hr. Prof. F. sie aber hiedurch im Zustande der Reinheit erhalten habe, widerlegt sich auf's Offenbarste durch die Eigenschaften, welche derselbe in seiner Abhandlung in Schweigger's Journ., Bd. 41, dieser Säure beilegt. Die reine Uebermangansäure erträgt nicht das Kochen, ist nicht destillirbar, und läſst sich auch eben so wenig in den festen und krystallisirten Zustand versetzen. Wir kennen sie bis jetzt nur in Wasser gelöst. *P.*

1834. ANNALEN №. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXII.

V. *Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak; von Heinrich Rose* [1]).

In einer früheren Abhandlung in diesen Annalen [2]) erwähnte ich, dafs das Ammoniak im trocknen Zustande von vielen Substanzen aufgenommen wird, mit welchen es Verbindungen bildet, in denen es sich auf eine andere Weise verhält, wie in den wasserhaltigen Salzen, die es mit Sauerstoffsäuren bildet. Ich führte an, dafs es sich mit vielen wasserfreien Salzen, mit flüchtigen Chlormetallen und mit trocknen Sauerstoffsäuren verbände. Ich beschrieb an demselben Orte ausführlich die Verbindungen der ersten Art; an einem anderen Orte [3]) beschrieb ich mehrere Verbindungen flüchtiger Chlormetalle mit Ammoniak, indem ich dieselben zugleich mit den Verbindungen derselben Chlormetalle mit Phosphorwasserstoff verglich. Was die Verbindungen der wasserfreien Sauerstoffsäuren mit trocknem Ammoniak betrifft, von welchen ich mehrere dargestellt habe, so will ich von diesen jetzt nur die Verbindung des Ammoniaks mit wasserfreier Schwefelsäure beschreiben.

Das schwefelsaure Ammoniak zeigt zwei isomerische Modificationen, die eben so auffallend, vielleicht noch auffallender sind, als die, welche bei der Phosphorsäure stattfinden. Bekanntlich kennt man nur die Verbindung der Schwefelsäure mit Ammoniak, welche zugleich Wasser enthält, wie denn überhaupt alle Verbindungen der Sauer-

1) Gelesen in der Academie der Wissenschaften zu Berlin den 15. Mai 1834.

2) Bd. XX S. 147.

3) Diese Annalen, Bd. XXIV S. 109.

stoffsäuren mit Ammoniak nur im wasserhaltigen Zustande bekannt sind.

Es verbindet sich indessen auch die wasserfreie Schwefelsäure mit trocknem Ammoniak; und wenn diese Verbindung auch bei flüchtiger Untersuchung sehr viele Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniak hat, so unterscheidet sie sich doch in vieler Hinsicht wesentlich von ihm.

Man bereitet das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak sehr leicht auf die Weise, dafs man in ein Gefäfs, welches feste wasserfreie Schwefelsäure enthält, das Gas des trocknen Ammoniaks leitet. Will man indessen ein Product haben, das immer gleich zusammengesetzt ist, so hat man bei der Bereitung desselben mehrere Vorsichtsmafsregeln zu beobachten. Zuerst leitet man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in ein Gefäfs mit weiter Mündung, das äufserlich durch Schnee oder Eis erkältet ist, auf die Weise, dafs sich dieselben an die kalten Wände desselben gleichförmig absetzen, und keinen dicken Ueberzug bilden; was man durch Umdrehung des Glases bewirken kann, oder auch dadurch, dafs man von aufsen das Glas gleichförmig mit Schnee umgiebt. Man mufs durchaus zu verhüten suchen, dafs die Säure sich an einer Stelle in zu grofser Menge anhäuft. Unmittelbar darauf leitet man in das Gefäfs sehr langsam die Dämpfe vom Ammoniak, die durch Kalihydrat sorgfältig getrocknet worden sind, nachdem man das Gefäfs mit einer Frostmischung umgeben hat. Der dünne Ueberzug der wasserfreien Säure verbindet sich sogleich unter Entwicklung von Wärme, die sehr bedeutend ist, wenn das Gas rasch hinzugeleitet wird und man das Gefäfs nicht stark erkältet, zu wasserfreiem schwefelsauren Ammoniak; aber diefs umhüllt an den Stellen, wo die Säure gröfsere Massen bildet, dieselben so, dafs das Ammoniak nicht in das Innere derselben dringen kann. Man bewirkt auch selbst dann keine vollständig neutrale Ver-

bindung, wenn man die Oberfläche der Säure durch Umrühren zu erneuern sucht; es bildet sich dann ein wasserfreies saures schwefelsaures Ammoniak, das aus harten glasähnlichen Stücken besteht, und dem weifsen arabischen Gummi ähnlich ist. Ist diefs mit einer Rinde von neutralem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak bekleidet, so kann es länger als ein Jahr in einer Flasche, die mit Ammoniakgas gefüllt ist, aufbewahrt werden, ohne dafs es seine freie Säure verliert. Man mufs es so schnell wie möglich in einem Calcedon-Mörser zu einem feinen Pulver reiben, zu diesem trocknes Ammoniakgas leiten, und es von Zeit zu Zeit gut umschütteln. Wenn man sich indessen nicht sehr beim Zerreiben beeilt, so zieht das Pulver sehr leicht Feuchtigkeit an, und hat man es nicht fein genug zerrieben, so enthält es, ungeachtet der nachherigen Behandlung mit Ammoniakgas, noch wasserfreies saures schwefelsaures Ammoniak.

Man thut daher am besten, das lockere leichte Pulver des neutralen wasserfreien Salzes, das sich durch einen dünnen Ueberzug von Säure bildet, in ein besonderes Glas zu bringen und es zu sondern von allen harten Stücken, die saures Salz enthalten, und die sich nur mit Schwierigkeiten aus dem Gefäfs, in welchem sie sich gebildet haben, herausbringen lassen, da sie sehr fest an den Wänden desselben sitzen.

Das neutrale wasserfreie schwefelsaure Ammoniak bildet ein weifses lockeres Pulver. Beim Zutritt der atmosphärischen Luft erleidet es, wenn es frei von saurem Salze ist, keine Veränderung; es zieht aus ihr nicht Feuchtigkeit an und zersetzt sich nicht; enthält es aber saures Salz, so wird es nach längerer Zeit etwas feucht, und ist die Menge desselben bedeutend, so zerfliefst es endlich. Es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser auf; die Auflösung reagirt neutral oder sehr schwach alkalisch, was aber nur davon herrührt, dafs ich es immer in Gläsern aufzubewahren pflegte, die mit Ammoniakgas gefüllt wa-

ren. Wenn es etwas des sauren Salzes enthält reagirt die Auflösung schwach sauer. Ist die Menge desselben beträchtlich, so bemerkt man ein leises Zischen, wenn man es mit Wasser übergiefst. — Der Geschmack der Auflösung von der neutralen Verbindung ist bitter, gerade so wie der des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks.

Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak ist wie das wasserhaltige in Alkohol unlöslich. Es wird auch, längere Zeit mit ihm in Berührung gelassen, durch den Alkohol nicht verändert. Wird es mit Alkohol der Destillation unterworfen, so enthält der abdestillirte Alkohol etwas Ammoniak.

Die Auflösung des neutralen Salzes in Wasser entwickelt Ammoniak, auch schon in der Kälte, wenn man eine Auflösung von Kali oder Kalkhydrat hinzufügt. Auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali entwickelt aus ihr in der Kälte einen Ammoniakgeruch, wie aus gewöhnlichem wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak. Wird hingegen das trockne Salz mit trockner kohlensaurer Baryterde oder Kalkerde gerieben, so entwickelt es nicht, wie das wasserhaltige Salz, einen schwachen Ammoniakgeruch; dieser zeigt sich erst nach Befeuchtung des Gemenges mit Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird aus dem Salze kein Geruch nach schweflichter Säure entwickelt. Mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure mäfsig erwärmt, löst es sich darin auf, jedoch schwierig; durch's Erkalten scheidet es sich wieder daraus ab. Es unterscheidet sich in dieser Hinsicht vom wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak, das sich weit leichter in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen auflöst, und sich durch's Erkalten nicht aus der Auflösung abscheidet.

Wird das Salz erhitzt, so erleidet es ähnliche Zersetzungen, wie das gewöhnliche schwefelsaure Ammoniak.

Es schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt und aus saurem schwefelsauren Ammoniak besteht, wenn das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt worden ist. Es befindet sich aufserdem in der Retorte viel gasförmige schweflichte Säure. Im Halse der Retorte bildet sich ein Sublimat, welches aus schweflichtsaurem und schwefelsaurem Ammoniak besteht, und in der Vorlage findet sich, aufser freiem gasförmigen Ammoniak, schweflichtsaures Ammoniak ohne Spuren von Schwefelsäure.

Das gewöhnliche krystallisirte schwefelsaure Ammoniak entwickelt beim Erhitzen Wasser; sonst aber zeigen sich dieselben Erscheinungen wie beim Erhitzen des wasserfreien Salzes.

Wird das wasserfreie Salz in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, so sind die Erscheinungen fast dieselben. Die Vorlage enthält aufser freiem Ammoniak schweflichtsaures Ammoniak; im Halse des Apparates hatte sich ein geringes gelbliches Sublimat von wasserfreiem schweflichtsaurem Ammoniak gebildet, und im Apparat blieb saures schwefelsaures und schweflichtsaures Ammoniak zurück.

Das gewöhnliche wasserhaltige schwefelsaure Ammoniak giebt, unter gleichen Umständen erhitzt, kein gelbliches Sublimat; sonst aber zeigt es ähnliche Erscheinungen.

Wird das wasserfreie Salz in einem Apparate in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniakgas erhitzt, so sublimirt sich nur schweflichtsaures Ammoniak in der Vorlage und im Halse, und auch im Apparate selbst blieb fast nur schweflichtsaures, mit wenigem schwefelsauren Ammoniak gemengt, zurück. Dasselbe findet auch bei dem krystallisirten wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak statt.

0,629 Grm. vom ziemlich reinen wasserfreien Salze wurden in wenig Wasser aufgelöst und mit 4,828 Grm.

reinem frisch geglühten Bleioxyd gemengt. Es entwikkelte sich ein Ammoniakgeruch. Es wurde darauf Salpetersäure hinzugefügt, alles bis zur Trocknifs verdunstet und die trockne Masse geglüht. Sie wog 5,273 Grm. Hiernach enthält das Salz 70,75 Proc. Schwefelsäure.

1,333 Grm. des Salzes wurden in Wasser aufgelöst, und die Auflösung mit freier Salpetersäure und mit einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde zersetzt, wodurch ein Niederschlag entstand. Es wurde alles bis zur Trocknifs abgedampft und die trockne Masse geglüht. Mit Wasser behandelt, hinterliefs sie 2,699 Grm. schwefelsaurer Baryterde, die 69,59 Procent Schwefelsäure im Salze entsprechen.

1,280 Grm. des Salzes, das minder rein war und dessen Auflösung Lackmuspapier röthete, wurde mit kohlensaurem und salpetersaurem Kali und etwas Wasser gemengt. Es entwickelte sich schon in der Kälte ein Ammoniakgeruch. Das Ganze wurde vorsichtig zur Trocknifs abgedampft und die trockne Masse geschmolzen. Sie wurde im Wasser aufgelöst die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und durch Chlorbaryumauflösung gefällt. Ich erhielt 2,730 Grm. schwefelsaure Baryterde. Das entspricht 73,30 Procent Schwefelsäure im wasserfreien Salze, woraus hervorgeht, dafs in der angewandten Menge saures schwefelsaures Ammoniak enthalten war, dessen Einmengung im neutralen Salze ganz zu vermeiden mit sehr vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, wie diefs schon oben bemerkt wurde.

1,443 Grammen des wasserfreien Salzes, das ebenfalls freie Säure enthielt, wurden mit kohlensaurem Kali, ohne Zusatz von salpetersaurem Kali, gemengt, die Mengung mit Wasser übergossen, das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft, und so stark geglüht, dafs die Masse schmolz. Nachdem sie auf dieselbe Weise wie die vorher erwähnte behandelt worden war, gab sie 3,100 Grm.

schwefelsaurer Baryterde, was 73,84 Procent Schwefelsäure im Salze anzeigt.

0,531 Grm. vom reinen wasserfreien schwefelsauren Ammoniak wurden mit einer grofsen Menge vom Kupferoxyd gemengt, und das Gemenge in einem Apparate, wie man ihn zur Analyse der organischen Substanzen vermittelst Kupferoxyd zu gebrauchen pflegt, behandelt. Die Röhre mit Chlorcalcium, welche zur Absorption des erzeugten Wassers angebracht wurde, hatte sich um 0,247 Grm. vermehrt, und es wurden 101 Cubikcentimeter Stickstoffgas (bei 0° Temp. und 760 Millimeter Barometerstand berechnet) erhalten. Das erhaltene Wasser entspricht 5,17 Procent Wasserstoff und der erhaltene Stickstoff 24,12 Procent. Beide stehen in einem ähnlichen Verhältnifs wie im Ammoniak.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs das Salz in der That die Bestandtheile der Schwefelsäure und des Ammoniaks in dem Verhältnifs enthält, wie diefs der Rechnung nach in einer neutralen wasserfreien Verbindung von Schwefelsäure und Ammoniak sich finden. Die Menge der Schwefelsäure betrug nach der Analyse des reinen Salzes 70,75 Proc. und die des Ammoniaks 29,29 Procent. Die Zusammensetzung einer berechneten neutralen wasserfreien Verbindung von Schwefelsäure und Ammoniak im Hundert aber ist:

70,03	Schwefelsäure
29,97	Ammoniak
100,00.	

Da bei der Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit dem getrockneten Ammoniak kein Stoff entweicht, so liefs sich diese Zusammensetzung mit Sicherheit vermuthen.

Obgleich das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak hinsichtlich der Auflöslickeit im Wasser, des Verhaltens

gegen Alkohol, gegen starke Basen, und bei erhöhter Temperatur dem wasserhaltigen sehr ähnlich ist, so unterscheidet es sich doch in anderer Hinsicht so sehr von ihm, dafs es nicht einmal wie dieses zu den Salzen gerechnet werden kann, sondern einen Körper ganz eigenthümlicher Art ausmacht.

Wird die Auflösung der wasserfreien Verbindung mit der Auflösung eines Baryterdesalzes vermischt, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, wie durch die Auflösung des wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks; der Niederschlag läfst sich indessen sehr schwer filtriren, und vermehrt sich sichtlich durch längeres Stehen, besonders in der Wärme. Aber selbst nach längerer Zeit und durch längeres Erwärmen konnte lange nicht die ganze Menge der Schwefelsäure auf diese Weise als schwefelsaure Baryterde abgeschieden werden, wie die folgenden Versuche zeigten:

1,062 Grm. sehr reinen Salzes, deren Auflösung das Lackmuspapier gar nicht röthete, gaben mit einer Auflösung von Chlorbaryum, mit welcher sie, nach einem Zusatze von etwas freier Chlorwasserstoffsäure, lange erwärmt und gekocht wurden, 1,262 Grm. schwefelsaurer Baryterde, die nur 40,85 Procent Schwefelsäure in der Verbindung entsprechen.

1,070 Grm. von derselben Menge des Salzes wurden in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure versetzt und mit einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Das Ganze wurde ebenfalls längere Zeit erwärmt und gekocht. Ich erhielt 1,299 Grm. schwefelsaurer Baryterde, entsprechend 41,73 Procent Schwefelsäure im Salze.

1,057 Grm. des Salzes wurden in kaltem Wasser aufgelöst, und kalt mit einer Auflösung von Chlorbaryum und etwas freier Chlorwasserstoffsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde konnte nicht sogleich filtrirt werden, weil die abfiltrirte Flüssigkeit sich unmittelbar nach dem Filtriren durch neu er-

zeugte schwefelsaure Baryterde trübte. Ich liefs sie 18 bis 20 Stunden stehen und filtrirte sie dann. Die schwefelsaure Baryterde wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen. Sie wog 0,797 Grm.; die nur 25,92 Proc. Schwefelsäure in der Verbindung entsprechen. Die abfiltrirte Flüssigkeit, die im Anfange ganz klar war, fing nach 2 Stunden an sich zu trüben. Ich setzte sie mit dem Aussüfsungswasser an einen sehr mäfsig erwärmten Ort, wo die Temperatur nur bis zu ungefähr 30° bis 40° stieg, und liefs die Flüssigkeit vollkommen eintrocknen, was nach 61 Tagen geschehen war. Die eingetrocknete Masse mit Wasser übergossen, hinterliefs 0,859 Grm. schwefelsaurer Baryterde ungelöst; diese entsprechen 27,93 Proc. Schwefelsäure in der Verbindung. — Die abgesonderte Flüssigkeit wurde zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse einer solchen Hitze ausgesetzt, dafs sie schmolz. Sie wurde mit Wasser und einem kleinen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure übergossen, worauf 0,450 Grm. schwefelsaurer Baryterde ungelöst zurückblieben, die 14,63 Proc. Schwefelsäure entsprechen. — Auf diese Weise gelang es mir endlich, fast die ganze Menge der Schwefelsäure in der Verbindung, 68,47 Proc. zu erhalten.

Man erhält nur dann die ganze Menge der Schwefelsäure mit Baryterde verbunden, wenn bei der Zersetzung vollständig das gebildete ammoniakalische Salz verjagt worden ist, was durch ein vollkommenes Glühen der zersetzten Masse bewirkt wird. Glüht man die Masse nur schwach, so ist die Zersetzung nur unvollständig. — Ich trug 0,861 Grm. der Verbindung in eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali, dampfte das Ganze in einem grofsen Platingefäfs bis zur Trocknifs ab, und erhitzte die trockne Masse, so dafs nur ein kleiner Theil des Bodens des Gefäfses sehr schwach roth glühte. Sie wurde darauf in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Ich erhielt 1,288 Grm. schwe-

felsaurer Baryterde, was 51,42 Procent Schwefelsäure entspricht. Die abfiltrirte klare Flüssigkeit trübte sich durch's Einkochen. Sie wurde zur Trocknifs abgedampft und geschmolzen. Nach dem Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser, mit einem kleinen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, blieben noch 0,388 Grm. schwefelsaurer Baryterde ungelöst zurück, die 15,49 Procent Schwefelsäure entsprechen, so dafs im Ganzen 67 Procent davon erhalten wurden.

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs die ganze Menge der Schwefelsäure im wasserfreien schwefelsauren Ammoniak nur dann erhalten werden kann, wenn die Zusammensetzung der Verbindung ganz zerstört worden ist; dafs also in der Auflösung des Salzes im Wasser die Säure in einem Zustande enthalten ist, der isomerisch genannt werden kann, mit dem Zustande der Schwefelsäure, in der Auflösung des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks im Wasser.

Noch weit auffallender, als gegen die Auflösung der Baryterdesalze verhält sich die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks gegen die Auflösung der Salze der Strontianerde und der Kalkerde.

Wird die concentrirte Auflösung des wasserfreien Salzes mit einer concentrirten Auflösung von Chlorstrontium vermischt, so *erfolgt kein Niederschlag*, die Auflösung bleibt vollkommen klar. Zur Vergleichung wurde eine eben so grofse Menge des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks, in welchem die Menge der Schwefelsäure geringer ist, in einer eben so grofsen Menge von Wasser aufgelöst, wie diefs beim wasserfreien Salze geschehen war, und mit einer gleichen Menge derselben Chlorstrontiumauflösung versetzt; es bildete sich sogleich in diesem Falle ein starker Niederschlag von schwefelsaurer Strontianerde. — Die Auflösung des wasserfreien Salzes blieb nach dem Zusatze von Chlorstrontium acht Tage hindurch klar; nach dieser Zeit bildete

sich ein äufserst geringer, beinahe unwägbarer Niederschlag von schwefelsaurer Strontianerde. Sie wurde nun erhitzt, wodurch sie sogleich anfing sich zu trüben. Als sie darauf bis zur Trocknifs abgedunstet, und die trockne Masse so stark erhitzt worden war, bis alles Chlorwasserstoff-Ammoniak sich verflüchtigt hatte, blieb nach der Auflösung in wenigem Wasser, zu welchem etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden war, schwefelsaure Strontianerde zurück, die mit Weingeist ausgesüfst wurde, und deren Menge der Menge Schwefelsäure entsprach, welche der Berechnung nach im angewandten Salze vorhanden war.

Die Auflösung von Chlorstrontium kann also sehr gut dazu dienen, in der Auflösung das wasserfreie von dem gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak zu unterscheiden.

Die Auflösung des wasserfreien Salzes kann vor der Zumischung des Strontianerdesalzes gekocht werden, ohne dafs eine Fällung erfolgt, wenn man sie vor dem Zusatz letzterer hat erkalten lassen. — Ich habe ferner die Auflösung der wasserfreien Verbindung viele Tage hindurch aufbewahrt, ohne dafs sie die Eigenschaft verlor, in der Kälte die Auflösung des Strontianerdesalzes zu fällen. Enthält aber die wasserfreie Verbindung freie Schwefelsäure, so wird durch die Auflösung derselben sogleich in der Kälte eine Fällung von schwefelsaurer Strontianerde durch ein Strontianerdesalz hervorgebracht.

Auf ähnliche Weise verhielt sich eine Auflösung von Chlorcalcium gegen eine Auflösung des wasserfreien Salzes. Während eine gewogene Menge des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks, in einer gemessenen Menge Wassers aufgelöst, durch eine gemessene Menge einer Chlorcalciumauflösung sogleich getrübt wurde, blieb die Auflösung einer eben so grofsen Menge des wasserfreien Salzes in eben so vielem Wasser, und mit derselben Menge von Chlorcalciumauf-

lösung versetzt, vollkommen klar, und setzte auch innerhalb acht Tagen nicht die geringste Spur von schwefelsaurer Kalkerde ab. Nach dieser Zeit wurde sie erhitzt, wodurch sie sich trübte. Sie wurde zur Trocknifs abgedampft, und nachdem alles Chlorwasserstoff-Ammoniak von der trocknen Masse verjagt worden war, erhielt ich durch Behandlung derselben mit etwas Chlorwasserstoffsäure und einer hinreichenden Menge Weingeist eine Quantität schwefelsaurer Kalkerde, in welcher eben so viel Schwefelsäure enthalten war, wie der Berechnung nach im angewandten wasserfreien Salze.

Ich löste die wasserfreie Verbindung in möglichst wenig Wasser auf, und fügte zu der Auflösung eine gesättigte Auflösung von Chlorcalcium, wodurch keine Fällung entstand. Nach einem Zusatze von starkem Alkohol entsand sogleich ein Niederschlag, der aber nur aus der unzersetzten wasserfreien Verbindung bestand, die unlöslich in Alkohol ist. Ich liefs das Ganze mehrere Wochen hindurch stehen; nach dem Abgiefsen der alkoholischen Flüssigkeit löste sich der Niederschlag vollkommen in wenig Wasser auf.

Enthält die wasserfreie Verbindung freie Schwefelsäure, so wird durch die concentrirte Auflösung derselben in einer concentrirten Chlorcalciumauflösung ein Niederschlag von schwefelsaurer Kalkerde erzeugt.

Es wurde die Auflösung von 1,139 Grm. des wasserfreien Salzes mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, zu welcher noch freie Essigsäure hinzugefügt worden war. Obgleich die Auflösungen concentrirt waren, so blieben sie doch in den ersten Augenblicken vollkommen klar, und es fing ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd erst nach einiger Zeit sich zu bilden an. Nach 2 bis 3 Stunden filtrirt, wog er 0,829 Grm.; was nur 19,24 Procent Schwefelsäure im angewandten schwefelsauren Salze entspricht. Aber die abfiltrirte Flüs-

sigkeit fuhr fort sich in der Kälte noch zu trüben, und der Niederschlag vermehrte sich, als sie erwärmt wurde.

Aber es ist nicht bloſs die Schwefelsäure in der Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks, welche sich durch die gewöhnlichen Reagentien auf die gewöhnliche Weise nicht abscheiden läſst, sondern auch das Ammoniak in der Verbindung kann eben so wenig auf die Weise bestimmt werden, wie man es gewöhnlich mit Genauigkeit zu bestimmen pflegt.

1,905 Grm. der Verbindung wurden in möglichst wenigem Wasser aufgelöst; zu der Auflösung wurde eine spirituöse Auflösung von Platinchlorid im Ueberschuſs gesetzt, und das Ganze mit starkem Alkohol verdünnt, zu welchem etwas Aether gesetzt worden war. Es schlug sich das Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak nieder, das filtrirt, und mit starkem Spiritus, der etwas Aether enthielt, ausgesüſst wurde. Der Niederschlag wurde nach dem Trocknen vorsichtig geglüht. Er hinterlieſs 1,610 Grm. Platin, welche aber nur 14,70 Procent Ammoniak in der angewandten Verbindung entsprechen, also ungefähr nur der Hälfte von dem Ammoniak, das die Verbindung wirklich enthält. — Die vom Doppelsalze abgedampfte Flüssigkeit wurde vorsichtig so weit abgedampft, bis der Spiritus sich verflüchtigt hatte und Schwefelsäure anfing zu verdampfen. Der Rückstand wurde mit Kalihydrat vermischt, wodurch schon in der Kälte ein starker Ammoniakgeruch sich entwickelte, während Platinschwarz sich niederschlug.

Der Versuch wurde noch einmal mit einer Quantität der Verbindung von 1,084 Grm. wiederholt. Ich erhielt dieſsmal 1,076 Grm. Platin, was 17,26 Procent Ammoniak in der Verbindung entspricht.

In der wasserfreien Verbindung der Schwefelsäure mit dem Ammoniak sind also beide Bestandtheile in einem Zustande, der isomerisch ist mit dem, in welchem

sich diese Bestandtheile in anderen Substanzen und im wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak befinden. Werden beide Bestandtheile von einander getrennt, so treten sie in den Zustand über, in welchem sie durch die gewöhnlichen Reagentien quantitativ bestimmt werden können. Es glückt daher nicht, die Schwefelsäure aus dem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak in ihrer isomerischen Modification auf andere Basen überzutragen. So wie sie vom Ammoniak getrennt wird, unterscheidet sie sich von der gewöhnlichen Schwefelsäure nicht. — Ich digerirte in der Kälte Kalkhydrat mit einer Auflösung von wasserfreiem schwefelsauren Ammoniak so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak roch; aber die Schwefelsäure, von dem Theil des Salzes, der zersetzt wurde, bildete mit der Kalkerde gewöhnliche schwefelsaure Kalkerde.

Ich leitete ferner die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure auf fein zerriebenes Bleioxyd und fein zerriebene Kalkerde, aber ich konnte es nicht dahin bringen, daſs diese Basen sich mit der Säure verbanden. Die Dämpfe derselben setzten sich nur an die Stellen des Gefäſses an, wo dieses durch eine Frostmischung am kältesten erhalten wurde, und geschah dieſs nur da, wo die Basis lag, so legte sich die Säure auf diese, ohne sich mit ihr zu verbinden.

Daſs die Schwefelsäure nur in ihrer wasserfreien Verbindung mit Ammoniak eigenthümliche Eigenschaften zeigt, und ohne mit Ammoniak zu einem neutralen Salze verbunden zu seyn, sie nicht zeigt, geht schon aus den oben angeführten Versuchen hervor, nach welchen die Auflösung der wasserfreien Verbindung, welche freie Säure enthält, die Auflösungen der Strontianerde- und Kalkerdesalze fällt.

Die Trennung der Schwefelsäure von Ammoniak im wasserfreien Salze geschieht nicht bloſs theilweise in der Kälte durch starke Basen im reinen Zustande, sondern selbst auch durch Auflösungen von Salzen der Basen, die

eine grofse Verwandtschaft zur Schwefelsäure haben. Es geht aus den früher angeführten Versuchen hervor, dafs kohlensaures Kali in der Kälte zwar schon Ammoniak aus der Auflösung des wasserfreien Salzes entwickelt, aber die ganze Menge der Schwefelsäure im Salze verbindet sich dann erst mit dem Kali zu gewöhnlichem schwefelsauren Kali, wenn das Ammoniak vollständig von der Säure getrennt worden ist; und aus einem der früher erwähnten Versuche ging hervor, dafs ein Ueberschufs des kohlensauren Kalis mit dem wasserfreien Ammoniaksalze bis zum anfangenden Glühen erhitzt werden kann, und dafs demnach nicht die ganze Menge des letzteren vollständig zersetzt wird.

Wird die Auflösung des wasserfreien Salzes mit einer Auflösung von Chlorbaryum in der Kälte vermischt, so ist die Verwandtschaft der Baryterde zur Schwefelsäure so grofs, dafs sie dieselbe aus ihrer isomerischen Modification in den gewöhnlichen Zustand zurückführt und sich mit ihr zu schwefelsaurer Baryterde verbindet. Aber diese Umwandlung dauert sehr lange; sie wird zwar durch Erhitzung beschleunigt; es geht aber aus einem oben angeführten Versuche hervor, dafs selbst die Zersetzung einer kleinen Menge der Verbindung nach einer Erwärmung von einigen Monaten nicht vollendet ist, und dafs eine Glühhitze, oder eine Hitze, bei welcher sich zugleich alles Ammoniak mit der Säure des Baryterdesalzes verbindet und sich verflüchtigt, dazu gehört, um sie vollständig zu machen.

Schwächer als die Verwandtschaft der Schwefelsäure zur Baryterde ist die zu der Strontianerde und zu der Kalkerde; daher zersetzen die Auflösungen der Salze dieser Erden die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks nicht oder fast nicht in der Kälte, und es gehört eine Erwärmung dazu, um das hervorzubringen, was die Auflösung des Baryterdesalzes schon in der Kälte bewirkt.

Es ist ferner die Neigung des Ammoniaks, um das Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak zu bilden, welche bewirkt, dafs in der Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks durch Platinchlorid dieses Doppelsalz erzeugt wird; aber eben so wenig wie durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die ganze Menge der Schwefelsäure, so kann auch durch Platinchlorid nicht die ganze Menge des Ammoniaks abgeschieden werden.

Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak scheint auf keine andere Weise, als auf die oben beschriebene erzeugt werden zu können. Es entsteht nicht, wenn die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in starke Ammoniakflüssigkeit geleitet werden; es bildet sich in diesem Falle nur schwefelsaures Ammoniak, aus dessen Auflösung in der Kälte durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure völlig gefällt wird.

Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak läfst sich in seiner Auflösung im Wasser nicht nur lange unverändert aufbewahren, sondern man kann es auch aus derselben krystallisiren lassen, ohne dafs die Krystalle einen Wassergehalt annehmen. Es ist natürlich, dafs die Krystalle eine andere Form haben müssen, als die des gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniaks; aber bei denen, die ich dargestellt habe, habe ich keine deutliche Krystallform bestimmen können. Sie bildeten Nadeln und Blättchen, die sich indessen sehr von Krystallen des wasserhaltigen Salzes unterschieden, das in kleinen Mengen in Wasser aufgelöst, beim freiwilligen Abdunsten, zum Theil recht deutliche Krystalle bildet, zum Theil bekanntlich sehr efflorescirt, was bei der Auflösung des wasserfreien Salzes nicht der Fall ist. Ich habe übrigens mehrmals die Auflösung des wasserfreien Salzes, sowohl unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, als auch durch Abdampfen bei sehr gelinder Wärme krystallisiren lassen, ohne so bestimmbare Krystalle zu erhalten, wie man aus

weit kleineren Mengen vom gewöhnlichen wasserhaltigen Salze erhält. Die Auflösung der krystallinischen wasserfreien Verbindung bringt übrigens keine Fällung in der Kälte mit einer Chlorstrontium-Auflösung hervor, und durch die Analyse einer hinreichenden Menge derselben erhielt ich die Menge der Schwefelsäure, die im wasserfreien Salze enthalten ist.

Ich habe bisher die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks als eine isomerische Modification von der des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks angesehen; man kann indessen die wasserfreie Verbindung als einen Körper eigenthümlicher Art betrachten, der in einer ähnlichen Beziehung zu dem gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniak steht, wie das Oxamid zum oxalsauren Ammoniak. Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak ist aber von den Stoffen dieser Klasse der Amide wesentlich hinsichtlich seiner Zusammensetzung verschieden. Während in ihnen Stickstoff und Wasserstoff bekanntlich in einem anderen Verhältniſs wie im Ammoniak enthalten sind, und nur durch Wasserstoff vom aufgenommenen Wasser Ammoniak gebildet wird, ist im wasserfreien schwefelsauren Ammoniak Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältniſs wie im Ammoniak; aber diese Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff ist nicht das Alkali Ammoniak, das sich im wasserfreien Zustande nur mit Wasserstoffsäuren und nur im wasserhaltigen Zustande sich mit Sauerstoffsäuren verbindet, vielleicht, weil es dann nach einer sinnreichen Hypothese von Berzelius [1]) Ammoniumoxyd ($\dot{N}H^4$) bildet.

Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak kann daher mehr noch mit dem Asparagin verglichen werden, das

1) Diese Annalen, Bd. XXVIII S. 448.

nach Liebig's Untersuchung [1]) aus einer wasserfreien Sauerstoffsäure mit Ammoniak zu einem Körper verbunden ist, der mit Ammoniaksalzen keine Aehnlichkeit besitzt. Indessen die Analogie zwischen beiden Körpern kann nicht weiter durchgeführt werden; denn das Asparagin kann im krystallisirten Zustande Wasser aufnehmen, welches dem Atomverhältnifs des Wassers in den Ammoniaksalzen entspricht, die durch Sauerstoffsäuren gebildet werden; aber dieses Wasser kann durch Wärme aus der Verbindung entfernt werden, ohne dafs diese selbst dadurch verändert wird.

Da es möglich wäre, dafs die Stoffe, welche man jetzt Amide zu nennen pflegt, Wasser enthalten können, so kann man, auf eine ähnliche Weise wie man nach Dumas den Harnstoff als ein Amid des Kohlenoxyds ansehen kann, das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak als ein wasserhaltiges Amid der schweflichten Säure betrachten, und seine Zusammensetzung durch die Formel $\ddot{S}NH^2 + \dot{H}$ ausdrücken, welche dieselbe Menge von einfachen Atomen enthält wie die Formel $\dddot{S} + NH^3$.

Ich will nicht entscheiden, welche von diesen Ansichten die richtige sey; ich glaube indefs, dafs eine Untersuchung der Verbindungen von anderen wasserfreien Sauerstoffsäuren mit wasserfreiem Ammoniak, mit welcher ich mich jetzt beschäftige, vielleicht zu Resultaten führt, wodurch eine von diesen Ansichten als die wahrscheinlichere erkannt werden kann.

Es ist bekannt, dafs die wasserfreie Schwefelsäure mit Schwefel eine blaue Verbindung bildet. Ich habe einige Versuche über die Einwirkung des trocknen Ammoniakgases auf dieselbe angestellt. Die von mir angewandte blaue Schwefelsäure enthielt viel überschüssige wasserfreie Schwefelsäure; durch die Dämpfe des Ammo-

1) Diese Annalen. Bd. XXXI S. 220.

niaks entstand eine sehr heftige Einwirkung, und die blaue Farbe der Verbindung, da wo sie am intensivsten war, ging in eine schön carminrothe über. Da die trockne Verbindung mit vielem überschüssigen wasserfreien schwefelsauren Ammoniak gemengt war, so sah sie weifs aus, mit röthlichen Stellen gemengt. Mit Wasser behandelt, löste dieses wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, und schweflichtsaures Ammoniak auf, während Schwefel ungelöst zurückblieb.

VI. *Ueber die Wirkung des Chlorwasserstoffgases auf Silber in hoher Temperatur, und über die Scheidung durch Cementation; von Hrn. Boussingault.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. LIV p.* 253)

Die alten Chemiker belegten mit dem Namen der trocknen Scheidung ein Verfahren, mittelst dessen es ihnen durch eine lang fortgesetzte Cementation gelang, das Gold vom Silber und von anderen mit ihm legirten Metallen fast vollständig zu befreien. Diefs Verfahren ist sehr alt; erst gegen das Jahr 1350 fing die Scheidung durch Scheidewasser an sich in Europa zu verbreiten; allein wegen des hohen Preises der Säuren blieb diese Methode noch lange aus den Laboratorien der Probirer verbannt, während die Verfahrungsweisen des trocknen Weges, wie die Schweflung mittelst rohen Antimons, die Behandlung mit Aetzsublimat, die Cementation mit einem Cement von Thon und Salz fortwährend zur Reinigung des Goldes angewandt wurden.

Seitdem mit den ungeheuren Fortschritten der chemischen Künste der hohe Preis der Säuren gefallen ist,

ward es auch bald erlaubt, die Scheidung auf nassem Wege im Grofsen auszuüben. Jedermann weifs, bis zu welcher Vollkommenheit die Affinirung der Gold- und Silberwaaren durch die französischen Chemiker gebracht worden ist. Gegenwärtig sind auch die alten Verfahrungsweisen in ganz Europa abgeschafft.

Die Künste, welche die Europäer zur Zeit der Eroberung nach Amerika verpflanzten, blieben daselbst in dem Grade stillstehen, dafs ich noch kürzlich in vielen Werkstätten die Verfahrungsarten des Mittelalters vorfand. So wird in sehr wichtigen Anstalten, wie die Münzstätten von Neu-Granada, die Scheidung (*el apartado*) des im natürlichen Golde enthaltenen Silbers noch durch Cementation bewirkt. Gewifs war es ein sehr anziehender Umstand für mich, mitten in dieser Metallurgie des sechszehnten Jahrhunderts zu verweilen, nicht blofs jene complicirten Oefen zu betrachten, welche an die hermetische Philosophie erinnern, sondern auch auf Männer aus jener Zeit zu treffen und mich wissenschaftlich mit ihnen zu unterhalten. Man würde glauben Chemiker zu sehen, die aus einem dreihundertjährigen Schlafe aufgeweckt wären.

In der Münzstätte von Santa-Fé wird die Cementation immer angewandt, wenn das natürliche Gold von dem ihm oft in sehr starkem Verhältnifs beigemengten Silber bis auf den zur Ausprägung von Goldmünzen gesetzlich bestimmten Gehalt befreit werden soll.

Das silberhaltige Gold wird, nachdem es gekörnt worden, in Töpfen aus einer porösen Erde der Cementation unterworfen. Diefs Cement ist ein Pulver, bestehend aus zwei Theilen Ziegelmehl und einem Theil Kochsalz. Man bringt zuerst auf den Boden des Gefäfses eine Schicht Cement, dann eine Schicht gekörnten Goldes, darauf wieder eine Schicht Cement und so fort. Die Cementschichten müssen ungefähr einen Zoll dick seyn. Ein Cementirtopf kann zehn bis funfzehn Pfund Gold enthalten.

Der Ofen, in welchem die Cementation geschieht, ist inwendig ein Cylinder von 4,5 Fufs Durchmesser und 9 Fufs Höhe; 3 Fufs über dem Boden befindet sich ein Rost zur Aufnahme der Cementirtöpfe. Unten, mit dem Fufsboden gleich, hat der Ofen ein Loch, zur Hineinbringung des Brennmaterials, sonst aber weder einen Rost für das Feuer noch einen Schornstein; die Cementirtöpfe werden von oben hineingebracht und herausgehoben.

Die Cementation dauert 24 bis 36 Stunden, nach Maafsgabe der Menge des auszuziehenden Silbers. Die Töpfe werden dabei bis zur Kirschröthgluth gebracht. Nach beendigter Operation wird das Cement in Wasser gerührt und das gekörnte Gold durch Waschen abgeschieden. Das Gold, welches dann gewöhnlich 21- bis 22karätig ist, wird nun in die zum Auswalzen geeigneten Stangen gegossen.

Das Cement, nachdem es zu einen dünnen Teig anrührt worden, wird darauf mit einem Zehntel seines Gewichts an Kochsalz vermischt und darauf mit Quecksilber incorporirt; vom Quecksilber fügt man ungefähr 10 Mal so viel hinzu als Silber im Cement enthalten ist. Die Amalgamation geschieht in grofsen hölzernen Bottichen bei einer Temperatur von 14° bis 18° C. und dauert vier bis fünf Tage.

Das im Cement enthaltene Chlorsilber wird unter dem Einflufs des Kochsalzes durch das Quecksilber reducirt, das metallische Silber amalgamirt sich und das Quecksilberchlorür wird durch das Waschen fortgespült. Das Amalgam, welches man durch diefs Verfahren erhält, ist immer sehr steif wegen der grofsen Menge Quecksilberchlorür, welche in seiner Masse verbreitet ist. Das durch diese Operation erhaltene Silber ist fast rein; es enthält blofs einige Tausendstel Gold.

In dem Act der Cementation wird das Silber durch die Einwirknng des trocknen Thons und des gleichfalls trocknen Kochsalzes in Chlorsilber verwandelt. Beim ge-

genwärtigen Zustande unserer Kenntnisse ist es fast unmöglich eine genügende Erklärung von den chemischen Actionen zu geben, die diese Umwandlungen bewirken können. Wie dem auch sey, so glaubte ich doch das Verfahren, obschon es mit ziemlich grobkörnigem silberhaltigen Golde gelingt, auf die Ausziehung des Silbers anwenden zu müssen, das in dem durch Auswaschen des Schwefelkieses von Marmato gewonnenen pulverförmigen Golde enthalten ist. Diefs Gold enthält gewöhnlich 0,26 Silber; ehe ich aber mit grofsen Mengen arbeitete, wollte ich einige Abänderungen des Verfahrens versuchen, nämlich einen weniger Brennmaterial verzehrenden Ofen einrichten, und namentlich, statt der zerbrechlichen Gefäfse, Cornwaller Tiegel zur Aufnahme des Gemenges anwenden. Zu dem Ende brachte ich das Gemenge von pulvrigem Golde und Cement in einen Tiegel, und setzte es 30 Stunden lang der Hitze eines mit Holzkohlen gespeifsten Ofens aus. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich der Silbergehalt des Goldes aber nicht merklich geändert, ein Resultat, das mich in Erstaunen setzte. Ich hatte die Geduld, das pulvrige Gold 72 Stunden lang zu erhitzen; allein dennoch war nach dieser Operation das Gold fast eben so mit Silber beladen wie zur Zeit als es in's Feuer gebracht ward. Mit einem Wort, alle Versuche, welche ich in guten Tiegeln anstellte, schlugen beständig fehl, und, zur grofsen Genugthuung der Werkleute, war ich gezwungen zur alten Methode zurückzukehren.

Es ward nun ungemein wahrscheinlich, dafs der Zutritt der Luft unumgänglich sey zur Cementation, wenigstens war es nur dadurch möglich, die Vorzüge der schlecht gebrannten porösen irdenen Gefäfse vor den guten, und so zu sagen undurchdringlichen Tiegeln zu erklären. Um mich davon zu überzeugen, stellte ich folgenden Versuch an.

Ich nahm zwei Silberbleche, jedes 24,6 Gran wiegend; das eine brachte ich in die Mitte eines kleinen mit

Cement (bestehend aus Ziegelmehl und Kochsalz) gefüllten Porcellangefäſses, setzte letzteres mitten in einen ausgefütterten Tiegel und umhüllte es wohl mit eingestämpfter Kohle; mit einem Wort, ich traf alle Vorsichtsmaſsregeln, um das Metall vor dem Zutritt der Luft zu schützen. Das andere Blech dagegen wurde auf eine Cement enthaltende Cupelle gebracht, und diese unter die Muffel eines Probirofens gesetzt, um so den Zutritt der Luft zu begünstigen. Es wurde 7 Stunden lang geheitzt. Das in dem Tiegel eingeschlossene Blech hatte nicht merklich an Gewicht abgenommen; es wog noch 24,3 Gran. Das unter der Muffel gewesene Blech dagegen wog nicht mehr als 9,5 Grm., hatte also 15,1 Grm. verloren; die Oberfläche desselben war stark angefressen, und das Cement mit Chlorsilber imprägnirt.

Die Wirkung der Luft lag am Tage; allein es blieb noch zu untersuchen, auf welche Weise die Gegenwart der Luft zur Umwandlung des Silbers in Chlorsilber beitragen könne. Zunächst suchte ich zu ermitteln, ob Kochsalz allein bei Rothglühhitze das Silber angreifen könne. Ein Silberblech, in einer Cupelle mit Kochsalz bedeckt und unter die Muffel gebracht, erlitt keine Veränderung, selbst nicht nach dreistündiger Erhitzung. Während dieses Versuchs hatte ich Gelegenheit zu beobachten, wie sehr die Verflüchtigung des Chlornatriums durch einen sehr heiſsen Luftstrom begünstigt werde. War das Salz einmal in der Cupelle, so gab es starke Dämpfe und in kurzer Zeit war es ganz verschwunden. Die Anwesenheit einer Erde ist also nöthig, damit das Kochsalz das Silber in Chlorsilber umwandeln könne, und da der Thon, welcher mit in die Zusammensetzung des Cements gehört, aus Kieselerde und Thonerde besteht, so schien es mir interessant, die Wirkung dieser Erden einzeln zu studiren.

Zwei Silberbleche, jedes 6,5 Gr. wiegend, wurden auf zwei verschiedene Cupellen gebracht, das eine mit

einem Cement aus Kieselerde und Kochsalz, das andere mit einem Cement aus Thonerde und Kochsalz. Die Muffel des Ofens wurde vier Stunden lang oberhalb der Kirschrothgluth erhalten. Das in das Thoncement gebrachte Silber war vollständig verschwunden. Das Cement war nach dem Erkalten schwach zusammengebakken; es zeigte ein krystallinisches Gefüge und einen nicht merkbar salzigen Geschmack. Beim Herausnehmen aus dem Ofen war es blendend weifs, allein im Sonnenlicht nahm es bald eine ziemlich dunkel violette Farbe an. Das im Kieselcement gewesene Silber wog noch 4 Gr.; es zeigte auf seiner ganzen Oberfläche ein sehr merkwürdiges krystallinisches Gefüge; an einigen Punkten bemerkte man einen stark am Metalle haftenden olivengrünen Ueberzug. Das Cement besafs keinen salzigen Geschmack, aber, wo es das Silber berührt hatte, eine dunkel braune Farbe, und war fast vollständig verglast. Ohne Zweifel ist es diese Verglasung, welcher man den schlechten Erfolg der Cementation in dem kieselerdigen Gemenge zuschreiben mufs.

Bekanntlich übt die Kieselerde in hoher Temperatur durchaus keinen Einflufs auf das Kochsalz aus, sobald beide Stoffe vollkommen trocken sind; allein nach den merkwürdigen Versuchen der HH. Thénard und Gay-Lussac wird durch die Gegenwart von Wasserdämpfen sogleich eine sehr starke Reaction hervorgerufen, wobei Chlorwasserstoffgas entweicht, und kieselsaures Natron entsteht. Bei den erwähnten Versuchen hatte offenbar Wasserdampf mit gewirkt, da das Kochsalz durch die Kieselerde verglast worden war. Die Luft, welche die Muffel des Cupellenofens durchstrich, mufste also hinreichend Wasserdampf herbeigeführt haben, damit jene Reaction stattfinden konnte. Bei der Cementation im Grofsen, wie man sie zu Santa-Fé ausübt, sind die zu cementirenden Substanzen beständig mit dem Wasserdampf umgeben, welcher sich durch die Verbrennung eines so wasserstoffhaltigen Körpers wie das Holz nothwendig bildet.

Um zu beweisen, dafs es wirklich der in der Atmosphäre enthaltene oder während der Verbrennung gebildete Wasserdampf sey, was die Cementation begünstigt, brachte ich in ein Porcellanrohr, umgeben von Cement, ein Silberblech, und nachdem ich es rothglühend gemacht, liefs ich einen anhaltenden Strom recht getrockneter Luft durchstreichen. Wie zu erwarten erlitt das Silber keine Veränderung.

Es blieb noch eine Schwierigkeit zu heben. Wenn, wie es erwiesen schien, der Wasserdampf das Agens ist, welches bei der Cementation die Wirkung der Erden auf das Kochsalz bedingt, so mufs nothwendig eine Erzeugung von Chlorwasserstoffgas stattfinden, und, da wir erkannt haben, dafs das Silber in Chlorsilber umgewandelt wird, sind wir zu dem Glauben geführt, dafs das Chlorwasserstoffgas in der Rothglühhitze durch das Silber zersetzt werde, wiewohl man im Allgemeinen annimmt, dafs das Silber selbst in hoher Temperatur keine Einwirkung auf diefs Gas ausübe. Diesen Punkt zu ermitteln war daher wichtig.

Ein spiralförmig aufgerolltes Silberblech wurde in ein im Ofen liegendes Porcellanrohr gelegt. An einem Ende wurde ein über Chlorcalcium getrockneter Strom von Chlorwasserstoffgas hineingeleitet [1]), und am andern

1) Bei meinen ersten Versuchen traf ich nicht die Vorsicht, die Säure zu trocknen; allein auf die mir gemachte Bemerkung, dafs unter dem Einflufs der Chlorwasserstoffsäure das Wasser durch das Silber zersetzt werden könnte, liefs ich bei meinen späteren Versuchen das Gas zuvor über Chlorcalcium streichen. Es stieg noch der Zweifel auf, dafs das Chlorcalcium vielleicht die Säure nicht vollständig entwässere. Um zu erfahren, ob das Chlorwasserstoffgas, nach dem Hinübergang über Chlorcalcium vollkommen trocken sey, benutzte ich das von den HH. Thénard und Gay-Lussac angewandte Mittel. Ich mengte das Chlorwasserstoffgas mit Fluoborgas. Das Gemenge blieb vollkommen durchsichtig; ein Beweis von der Abwesenheit der kleinsten Menge von Wasserdampf. Um mich von der hygroskopi-

Ende ein Rohr angekittet, das unter einer mit Wasser gefüllten Glocke endigte. Als das Silber zur Rothgluth gebracht worden, fing Wasserstoffgas an zu entweichen; allein die Entwicklung hörte bald auf und das Chlorwasserstoffgas fuhr fort unzersetzt hindurchzustreichen, wobei das Wasser in der Glocke schnell sauer ward. Bei Untersuchung des Silberblechs fand sich, dafs es auf der Oberfläche mit einem Firnifs von Chlorsilber überzogen war. Man hätte diefs Resultat vorhersehen können, denn offenbar war das Metall durch diesen Ueberzug von Chlorsilber gegen die Säure in Schutz gestellt.

Zur Abhülfe dieses Uebelstandes wurde das Silber mit Thonerde umgeben, um damit das Chlorsilber zu absorbiren. Dieser zweite Versuch ging viel besser als der erste; es war möglich mehre Eprouvetten mit Wasserstoffgas zu sammeln. Der Eintritt des Gases in die Glocke geschah in Gestalt sehr kleiner Blasen, und man konnte an der starken Sauerheit, welche das vom Gase durchstrichene Wasser annahm, ersehen, dafs der gröfste Theil der Säure der Zersetzung entging. Die Entwicklung des Wasserstoffgases verlangsamte sich immer mehr und mehr, und hörte endlich ganz auf. Das Silber war stark angegriffen, das entstandene Chlorsilber nur sehr wenig in die Thonerde eingedrungen, und das Metall noch mit einer Schicht Chlorsilber bekleidet, was erklärt, warum die Entwicklung des Wasserstoffgases vor der Zerstörung des Silbers aufhörte.

Bei einem neuen Versuch setzte ich Kochsalz zur Thonerde, und nun ging die Operation ungehindert von Statten. Die Entwicklung des Wasserstoffgases geschah immer in sehr kleinen Blasen, und, wie bei den vorherigen Versuchen, ging der gröfste Theil der Säure unverändert über. Der Zusatz des Kochsalzes hatte das Ein-

schen Empfindlichkeit des Fluoborgases zu überzeugen, liefs ich in das Gemenge eine sehr kleine Blase atmosphärischer Luft treten; augenblicklich bildete sich in der Glocke eine dicke Wolke.

dringen des Chlorsilbers in die Thonerde auffallend begünstigt, und es ist mehr als wahrscheinlich, dafs diefs von der Neigung beider Chlorüre zur wechselseitigen Verbindung herrührt. Man kann diefs Doppelchlorid sogar dadurch erzeugen, dafs man Chlorsilber in schmelzendes Chlornatrium schüttet. Diefs Doppelchlorid erstarrt in dunkler Rothgluth; erkaltet ist es glasig, durchsichtig, schwach opalisirend, von salzigem, durchaus nicht metallischem Geschmack; es wird im Sonnenlicht violett und vom Wasser zersetzt.

Ich habe die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Silber noch auf folgende Weise bestätigt. Ein Silberstreif, 13,3 Gr. wiegend und sehr dünn ausgewalzt, wurde in eine Cupelle gebracht, diese unter die Muffel gesetzt und in letztere eine Stunde lang ein Strom von Chlorwasserstoffgas hineingeleitet. Während der ganzen Zeit des Versuchs stieg von der Cupelle ein leichter weifser Dampf auf. Nach beendigter Operation wog der Silberstreif nur 9,5 Gr., seine Oberfläche war schön matt, und auf der Cupelle keine Spur von Chlorsilber sichtbar; das Chlorsilber war also in dem Mafse, als es sich auf der Oberfläche des Metalls gebildet hatte, durch den Gasstrom, der beständig durch die Muffel des Ofens ging, mit fortgerissen.

Die Eigenschaft des Silbers, Sauerstoff in hoher Temperatur zu binden, könnte die Vermuthung erregen, dafs bei der Cementation der Zutritt der Luft die Einwirkung der Säure begünstige; allein ein vergleichender Versuch mit zwei Silberblechen von genau gleich grofser Oberfläche zeigte, dafs der Sauerstoff nicht merklich die Wirkung des Chlorwasserstoffgases auf das Silber befördert.

Die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure durch Silber ist eine ähnliche Thatsache wie die Zersetzung des Wassers durch Eisen. Das Silber bindet das Chlor der Chlorwasserstoffsäure wie das Eisen den Sauerstoff des Wasserdampfs, und in beiden Fällen wird Wasserstoff-

gas in Freiheit gesetzt. Indefs bei der Temperatur, bei welcher diese Zersetzungen zu Stande kommen, hat das Wasserstoffgas die Eigenschaft, das Chlorsilber, wie das Eisenoxyd, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Wasser in den metallischen Zustand zurückzuführen.

Wenn man Silber einem anhaltenden Strom von Chlorwasserstoffsäuregas aussetzt, wird das entwickelte Wasserstoffgas sogleich unter eine zu grofse Menge von Chlorwasserstoffgas vertheilt, als dafs es auf schon entstandenes Chlorsilber einwirken könnte, und überdiefs wird es durch den fortdauernden Strom der Säure schnell zum Apparat hinausgeführt. Reducirt man aber Chlorsilber durch Wasserstoffgas, so findet das Umgekehrte statt. Die Chlorwasserstoffsäure, die sich bildet, wird so zu sagen in dem Wasserstoffgas ersäuft, und so ist es ihr unmöglich auf das schon reducirte Silber einzuwirken. Will man demnach Silber durch Chlorwasserstoffsäuregas in Chlorsilber umwandeln, so mufs man einen grofsen Ueberschufs dieser Säure anwenden; aus demselben Grunde mufs man, will man Chlorsiber reduciren, das Wasserstoffgas in einem viel gröfseren Verhältnifs anwenden als zur Umwandlung des Chlors in Chlorwasserstoffsäure nöthig ist.

Die Thatsache der Zersetzung des Chlorwasserstoffgases durch das Silber einmal erwiesen, erklären sich die Erscheinungen bei der Cementation gewissermafsen von selbst. Der Thon des Cements reagirt, unterstützt vom Wasserdampf, auf das Kochsalz, daraus entsteht Chlorwasserstoffsäure, welche das Silber angreift und es in Chlorsilber verwandelt. Das Chlorsilber verbindet sich wahrscheinlich mit dem Kochsalz, es bildet ein Doppelchlorid, welches sich in das Cement zieht und so die Silberfläche vollkommen blank zurückläfst. Dieser Umstand gestattet der sich bildenden Säure unaufhörlich auf das Metall zu wirken, bis es ganz in Chlorsilber verwandelt ist.

VII. *Untersuchung über die Vorgänge bei der amerikanischen Amalgamation; von Herrn* Boussingault.

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys. T. LI p.* 337.)

Die vorliegende Untersuchung beabsichtigt die Aufstellung einer rationellen Erklärung des sinnreichen Amalgamationsverfahrens, welches der Spanier Bartolomäo de Medina 1557 in Mexico erfunden hat, seitdem zur Darstellung des meisten im Umlauf befindlichen Silbers benutzt worden ist, und bekanntlich von der später von von Born erdachten sächsischen Amalgamationsmethode ganz abweicht. Medina's Verfahren, wie es 1561 von Hernandez de Velasco in Peru eingeführt wurde und mit dem Namen amalgamacion por patio y crudo bezeichnet wird, ist folgendes.

Die zu amalgamirenden Erze [Erze, welche gewöhnlich Schwefelsilber, Schwefelantimonsilber, Fahlerze, zuweilen auch gediegen Silber und Hornsilber enthalten, und häufig so arm sind, dafs aus dem Centner nur 2 bis 4 Loth Silber gewonnen werden, da man die reicheren für die Schmelzarbeit bestimmt] werden gewöhnlich nicht gewaschen, sondern trocken klein gepocht und dann mit Wasser sehr fein zerrieben. Diefs geschieht in einer ungemein einfachen Maschine, *Arrastre* genannt. Dieselbe besteht aus einem massiven cylindrischen Gemäuer von 12 Fufs im Durchmesser und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fufs Höhe vom Boden ab; es ist mit Dauben umgeben, die mit eisernen Reifen beschlagen sind, wodurch eine Art Wanne von grofser Weite und sehr geringer Tiefe gebildet wird. Der Boden dieser Wanne, *Tasse des Arrasters* genannt, ist mit harten Steinen gepflastert. In der Mitte der Tasse erhebt sich senkrecht ein Baum, der auf einer in die Tasse

eingelassene eisernen Unterlage ruht, und oben in das Loch eines horizontalen, auf den dicken Mauern der Werkstatt ruhenden Balken eintritt. Durch diesen senkrechten und drehbaren Balken gehen, zwei Fuſs über dem Boden, zwei rechtwinklig sich kreuzende Holzstücke von gleicher Länge mit dem Durchmesser des Arrasters, dadurch vier Arme bildend, von denen jeder einen durch Riemen daran befestigten schweren Steinblock mit fortzieht. Diese Steine sind so geordnet, daſs nach einander ein jeder Punkt der Tasse von ihnen getroffen werden muſs. In einer gewissen Höhe ist der Baum noch mit einem fünften Arm versehen, um Maulesel davor zu spannen. In wichtigen Hütten sind die Arraster in einer oder mehren Reihen angebracht; der Ort, wo sie sich befinden, heiſst die Galeere (*Galera*).

Das gepochte Erz wird mit Wasser in die Arraster gebracht. Zum Zerreiben von 6 bis 8 Centner sind 24 Stunden erforderlich. Der Arbeiter, welcher diese Operation beaufsichtigt, achtet besonders auf die fortgezogenen Steine, von Zeit zu Zeit befeuchtet er das Erz, um es in einem gewissen Grad von Flüssigkeit zu erhalten. Das zerriebene Erz hat die Consistenz eines sehr dünnen Schlamms; man schöpft es aus dem Arraster und bringt es an einen für die Austrocknung günstig gelegenen Ort. Hat daselbst der Schlamm eine gehörige Consistenz erlangt, so wird er in dem *Patio* weiter bearbeitet.

Der Patio ist ein mit Steinplatten ausgelegter Hof, der, zum Abfliefsen des Regenwassers, eine schwache Neigung besitzt. Soll der Erzschlamm von Menschen durchgearbeitet werden, so bildet man Haufen (*Montones*) von 15 bis 20 Centnern daraus; sollen aber Pferde die Arbeit verrichten, bildet man Torten (*Tortas*), welche 800 bis 1200 Centner Erz enthalten. Im Patio wird das Erz nach einander mit Kochsalz, Magistral und Quecksilber vermengt.

Der Zusatz des Kochsalzes geht, je nach der Reinheit und Beschaffenheit des Erzes, von 1 bis 5 Procent. Man bestreut die Oberfläche der Torte mit dem Salz und läfst die Pferde 6 bis 8 Stunden lang arbeiten. Nach der Durchknetung mit Kochsalz überläfst man die Torte mehre Tage sich selbst, um zur Incorporation (*Incorporacion*), d. h. zur Beimengung des Magistrals und des Quecksilbers, zu schreiten.

Die Wahl eines guten Magistrals ist ein höchst wichtiger Punkt bei der Amalgamation. Gewöhnlich bereitet man diese Substanz, indem man fein gepülverten Kupferkies röstet. Man nimmt dazu 1 bis 2 Centner Kupferkies in Arbeit, verschliefst, wenn der Kies in gutem Brand ist, alle Oeffnungen, und läfst ihn dann bis zum andern Morgen erkalten. Hr. B. fand in einem guten Magistral 0,10 schwefelsaures Kupferoxyd. Man prüft es gewöhnlich dadurch, dafs man eine kleine Menge davon in der hohlen Hand anfeuchtet; wenn es gut ist, mufs sich dabei viele Wärme entwickeln. Kann man sich keinen Kupferkies verschaffen, röstet man wohl Eisenkiese, die mit metallischem Kupfer oder irgend einem Kupfererz gemengt sind. Es giebt gar Orte, wo man genöthigt ist, das Magistral blofs aus Eisenkiesen zu bereiten; dann ist es aber weit schlechter und mufs in viel gröfserer Menge angewandt werden als das kupferhaltige. Es ist jetzt überall anerkannt, dafs sich ein vollständiger Erfolg bei der Amalgamation nur mit Anwendung eines an schwefelsaurem Kupferoxyd reichen Magistrals erlangen läfst, und da, wo man sich keine kupferhaltigen Substanzen zu verschaffen weifs, hat man es vorgezogen, krystallisirten Kupfervitriol direct aus Europa zu beziehen.

Die Menge des der Torte hinzuzusetzenden Magistrals hängt von der Beschaffenheit des Erzes ab und geht von 0,5 bis 1,0 Pfund auf den Centner Erz. Nach Hinzufügung des Magistrals läfst man die Pferde es durch die

Masse kneten, und schreitet dann zur Incorporation des Quecksilbers.

Die Quecksilbermenge, welche einer Torte zugesetzt werden muſs, hängt vom Silbergehalte des Erzes ab; gewöhnlich beträgt sie sechs Mal so viel als die des Silbers. Das Quecksilber wird in drei Portionen getheilt, welche man zu drei Epochen hinzusetzt. Nach der ersten Incorporation, welche auf die Hinzufügung des Magistrals folgt, läſst man die Pferde sechs Stunden lang arbeiten, um Quecksilber und Magistral möglichst gut in der zu amalgamirenden Masse zu vertheilen. Am folgenden Tage prüft der Amalgamirer (*Azoguero*) das Erz, indem er eine kleine Menge davon in einem kleinen Troge wäscht, um das Ansehen des Quecksilbers zu untersuchen. Durch diese Prüfung (*Tentadura*) überzeugt sich der Arbeiter, ob er zu viel oder zu wenig Magistral zugesetzt habe, kurz, ob die Operation gut im Gange sey. Hat das Quecksilber eine schwach graue, gleichsam matte Oberfläche, läſst es sich leicht zu einem einzigen Kügelchen vereinigen, so kann man sicher seyn, daſs die Incorporation wohl ausgeführt worden, und die Amalgamation im guten Gange sey. Ist dagegen das Quecksilber zu zertheilt, von grau dunkler Farbe, und macht es Wasser beim Reiben damit schmutzig, so ist dieſs ein Beweis, daſs zuviel Magistral zugesetzt worden, oder, wie die Azogueros sagen, die Torte zu *heiſs* sey; dann muſs Kalk hinzugesetzt werden, um sie zu erkalten. Hätte das Quecksilber seinen Glanz und seine Flüssigkeit behalten, so bewiese dieſs, daſs das Erz zu wenig Magistral erhielte, oder die Torte zu *kalt* wäre, und man müſste dann, um sie zu erwärmen, noch Magistral hinzufügen. Die Ausdrücke *heiſs* und *kalt* (*frio y caliente*), welche oft von den amerikanischen Amalgamirern angewandt werden, müssen durchaus figürlich genommen werden, denn die Temperatur des der Amalgamation unter-

worfenen Erzes bleibt unverändert, man mag Magistral oder Kalk hinzufügen.

Das Quecksilber dieser ersten Incorporation ist innerhalb 10, 15 oder höchstens 20 Tagen in *Limadura* verwandelt, nämlich in ein fast festes, glänzendes und dermafsen zertheiltes Amalgam, dafs man es fast für Silberfeilicht halten könnte. Nun incorporirt man das zweite Drittel des Quecksilbers; man fügt dabei nicht immer Magistral hinzu, diefs hängt vom Zustand der Torte ab. Auf diesen zweiten Zusatz von Quecksilber läfst man eine Reibung folgen, dann eine mehrtägige Ruhe und nun abermals eine Reibung. Wenn die Witterung günstig ist, d. h. wenn die Temperatur der Luft sich über 20° C. erhält, so reichen acht Tage und zwei bis drei Reibungen hin, damit das neue Quecksilber in fast festes Quecksilber verwandelt sey. Nun fügt man den Rest des Quecksilbers hinzu; es ist immer die feste Consistenz des Amalgams (*Limadura*), woran der Arbeiter erkennt, wann eine neue Incorporation nöthig sey.

Die Amalgamirer glauben an gewissen äufseren Merkmalen erkennen zu können, wann die Amalgamation beendigt sey; allein das beste Mittel sich davon zu überzeugen besteht darin, dafs man eine gewisse Quantität des Erzes wäscht und die Rückstände über dem Feuer untersucht. Hält man die Amalgamation für beendigt, was zuweilen erst nach zwei oder drei Monaten der Fall ist, so fügt man eine neue Dosis Quecksilber hinzu, zwei Theile auf ein Theil in der Torte enthaltenen Silbers, und läfst es zwei Stunden lang von den Pferden durcharbeiten. Diesen letzten Quecksilberzusatz nennt man das Bad (*el baño*); man beabsichtigt mit ihm das Amalgam, welches zu sehr in der Masse vertheilt war, zu sam-

meln und so die Waschung zu erleichtern. Nachdem das Erz das Bad erhalten hat, wird es auf die Wäsche (*lavadero*) gebracht.

Das Waschen des metallischen Schlamms geschieht in grofsen Bottichen, in denen sich eine verticale mit Schaufeln besetzte Axe dreht. Einige Zoll vom Boden befinden sich zwei Oeffnungen, die durch Zapfen verschlossen sind. Eine der Oeffnungen hält drei Zoll, die andere 0,75 Zoll im Durchmesser. Zu Anfang der Waschung werden die Flügel mit grofser Geschwindigkeit gedreht, um den metallischen Schlamm stark zu bewegen; bald darauf mäfsigt man diese Geschwindigkeit und läfst durch die kleinere Oeffnung etwas von dem im Wasser schwebenden Schlamm ab, um zu prüfen, ob er noch Quecksilber enthalte; enthält er keins mehr, so öffnet man das grofse Spundloch, um die Masse so schnell wie möglich ausfliefsen zu lassen. Das mit Silber beladene Quecksilber wird gesammelt, durch Säcke von Zwillich filtrirt und das feste Amalgam in die Destillationswerkstätten gebracht [1]).

Nach dieser Beschreibung des amerikanischen Amalgamationsverfahrens geht Hr. B. zur Theorie desselben über. Er erwähnt im Kurzen die früheren Verdienste von Sonnenschmidt und Karsten, und setzt dann seine eigenen Bemühungen aus einander, von denen wir hier einen Abrifs geben wollen.

Zunächst überzeugte sich Hr. B., dafs schwefelsaures Kupferoxyd (Magistral) und Chlornatrium sich gegenseitig zu Kupferchlorid und schwefelsaurem Natron

1) Von diesem amerikanischen Amalgamationsverfahren weicht das von v. Born um's Jahr 1784 erfundene sächsische ganz ab. Das Erz, welches stets kieshaltig seyn mufs, wird mit Kochsalz geröstet. Wie man annimmt, macht dabei die durch das Rösten des Schwefelkieses entstandene Schwefelsäure Salzsäure frei und letztere verwandelt das Silber in Chlorsilber. Das geröstete Erz bringt man dann mit Eisen in Berührung, um das Chlorsilber zu reduciren, und mit Quecksilber, um das Silber zu amalgamiren.

zersetzen; der Beweis wurde dadurch geführt, dafs ein zusammengeriebenes Gemenge der beiden ersten Salze eine apfelgrüne Farbe annimmt, an der Luft bald zerfliefst und an Alkohol Kupferchlorid abtritt.

Es war nun zu vermuthen, dafs in dem Patio diefs Kupferchlorid sich mit dem Schwefelsilber zu Schwefelkupfer und Chlorsilber zersetzen würde. Hr. B. fand indefs, dafs Kupferchlorid für sich gar keine Wirkung auf das Schwefelsilber ausübe, selbst nicht nach mehrmonatlicher Digestion. Dagegen überzeugte er sich, dafs, wenn man Kochsalz zusetzt, die vermuthete Doppelzersetzung sogleich eintritt [1]).

Es blieb nun zu untersuchen, auf welche Weise das Kochsalz diese Zersetzung bewirke. Zu dem Ende digerirte er 100 Grm. sehr fein zertheilten künstlichen Schwefelsilbers mit einer concentrirten Auflösung von Kupferchlorid und Kochsalz (das letztere in grofsem Ueberschufs genommen) und zwar in einer Flasche, die beinahe ganz von dem Gemenge gefüllt ward. Die anfangs dunkel grüne Farbe ward in einigen Stunden viel heller und nach einigen Tagen war sie fast entfärbt. Das Schwefelsilber hatte merklich an Volum zugenommen und eine entschieden bläuliche Farbe erlangt. Die Temperatur betrug während des ganzen Versuchs 20° C.

Nach gutem Waschen und Trocknen wog der Absatz 146 Grm. Die 100 Grm. Schwefelsilber enthielten 87 Silber und 13 Schwefel; die übrigen 46 waren nothwendig Chlor, das sich mit dem Silber, und Kupfer, das

1) Die Ausmittelung der Ursache dieser Wirkung des Kochsalzes ist unstreitig das Hauptverdienst, welches Hr. B. sich um die Theorie der amerikanischen Amalgamation erworben hat, da die übrigen Punkte schon von Karsten (Denkschrift. der Berliner Acad. 1828, S. 1) festgestellt wurden. Er geht aber wohl zu weit, wenn er die Wirkung des Magistrals blofs vom Kupferchlorid ableitet; auch Eisenchlorid thut dieselben Dienste, obwohl in schwächerem Grade. Sowohl Karsten als späterhin

sich mit dem Schwefel verbunden hatte. Das Silber mufste, um in Chlorsilber überzugehen, 28,4 Chlor aufnehmen; der Rest der Gewichtszunahme, nämlich 17,6, war also das Kupfer, was sich mit dem Schwefel des Schwefelsilbers verband. 13,0 Schwefel auf 17,6 Kupfer stellte aber ein Schwefelkupfer dar, das nicht dem Kupferchlorid entspräche, sondern, mit diesem verglichen, überschüssigen Schwefel enthielte.

Wenn aber der Niederschlag überschüssigen Schwefel enthält, mufs die Flüssigkeit überschüssiges Kupfer, d. h. Kupferchlorür, enthalten. Allein das Kupferchlorür ist für sich in Wasser unlöslich; es fragte sich nun, ob es durch Kochsalz auflöslich gemacht werde.

Um diesen Punkt zu ermitteln, digerirte Hr. B. in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel eine starke Auflösung von Kupferchlorid und Kochsalz mit Silberfeilicht. In weniger als 12 Stunden hatte sich die Flüssigkeit unter Bildung von viel Chlorsilber fast entfärbt; nach fünf Tagen war die Entfärbung vollständig und kein Kupferchlorid mehr in der Flüssigkeit. Die Flüssigkeit gab mit Kaliumeisencyanür einen reichlichen weifsen Niederschlag; und ätzende Alkalien schieden Kupferoxydul aus derselben ab; an der Luft trübte sie sich schnell unter Ablagerung von basischem Kupferchlorid.

Durch diesen Versuch ist also entschieden, dafs Chlornatrium das Kupferchlorür in Wasser löslich macht, wahrscheinlich indem es sich damit zu einer Doppelverbindung vereinigt. Es ist hienach auch zu begreifen, wie das Chlornatrium, vermöge der Neigung zur Bildung dieser Doppelverbindung, das Kupferchlorid veranlassen könne, einen Theil seines Chlors an das Schwefelsilber abzugeben, was dann dafür einen Theil seines Schwefels verlieren wird. Allein dieser Schwefel befindet sich,

Pentland haben gezeigt, dafs man Magistral mit Erfolg anwendet, welches kein schwefelsaures Kupferoxyd enthält. *P.*

wie einer der vorherigen Versuche zeigt, in dem Absatz nicht im freien Zustande, sondern verbunden mit Kupfer. Diefs nöthigt zu der Annahme, dafs das Kupferchlorür, einmal gelöst in der Kochsalzlösung, ebenfalls auf das Schwefelsilber wirke.

Um sich hievon zu überzeugen wurden 100 Grm. Schwefelsilber mit einer Auflösung von Kupferchlorür in Kochsalz in eine gute verschliefsbare Flasche gethan. Nach achttägiger Digestion wog der gewaschene und getrocknete Niederschlag 153 Grm. Das Silber des Schwefelsilbers mufste, um in Chlorsilber überzugehen, 28,4 Chlor aufnehmen. Von der Gewichtszunahme, 53 Grm., bleiben also 24,6 für das vom Kupferchlorür herrührende Kupfer; diese 24,6 Kupfer bilden mit den 13 Schwefel des Schwefelsilbers offenbar Einfach-Schwefelkupfer Cu S.

Mit Hülfe dieser Erfahrungen stellt nun Hr. Boussingault folgende Theorie von dem amerikanischen Amalgamationsverfahren auf.

Bei Zusatz von Magistral (schwefelsaurem Kupferoxyd) und Quecksilber zu dem schon mit Kochsalz vermengten Erz, bildet sich sogleich Kupferchlorid, welches aber nur eine so zu sagen ephemere Existenz hat. Das Quecksilber einerseits und das Schwefelsilber andererseits bemächtigen sich eines Theils seines Chlors, und verwandeln es in Chlorür, welches sich, so wie es gebildet wird, in dem mit Kochsalz gesättigten Wasser, womit das Erz angerührt ist, auflöst. In diesem aufgelösten Zustand durchdringt das Kupferchlorür die ganze Masse, reagirt auf das Schwefelsilber, und zersetzt sich mit demselben zu Chlorsilber und Schwefelkupfer. Das Chlorsilber löst sich, so wie es entstanden ist, in der Kochsalzlösung, und erlangt so die Fähigkeit, vom Quecksilber reducirt zu werden (was es für sich nicht wird). Dadurch entstehen Silberamalgam und Quecksilberchlorür, welches letzteres man wirklich in den Amalgamationsrückständen findet.

An einigen Orten wird das Quecksilber erst lange

nach dem Zusatz des Magistrals hinzugefügt. Diefs mufs vortheilhaft seyn, da dann das Kupferchlorid schon gröfstentheils in Chlorür verwandelt ist, es also nicht mehr zerstörend auf das Quecksilber einwirken kann. — Wenn bei der Incorporation zu viel Magistral angewandt worden, so mufs sich viel Kupferchlorid bilden, von dem ein Ueberschufs immer nachtheilig ist, da er das Quecksilber und Silber in Chlorür zu verwandeln strebt. Alsdann mufs diefs Chlorid durch Hülfe von Alkali zersetzt werden, und deshalb setzen die Amalgamirer, zur *Abkühlung* der Torte, Kalk hinzu. Die ganze Amalgamirkunst kommt darauf zurück, das richtige oder vielmehr kleinstmögliche Verhältnifs von Kupferchlorid zu erhalten; auch findet man bei einer wohlgeleiteten Amalgamation kaum eine merkliche Spur davon in dem metallischen Schlamme. Der Theorie nach würde man die Amalgamation bedeutend vereinfachen und den Verbrauch des Quecksilbers vermindern, wenn man das Erz erst durch Zusatz von Kochsalz und Magistral in grofsem Ueberschufs schnell in Chlorsilber verwandelte, dann Aetzkalk hinzufügte, um das Magistral zu zersetzen, und nun in die Torte erst Eisen und dann Quecksilber brächte. Dadurch würde das Quecksilber nicht mit dem Kupferchlorid zusammen kommen und die Reduction des Chlorsilbers auf Kosten des Eisens geschehen. Uebrigens ist der Verlust an Quecksilber nicht so grofs, als man vielleicht glauben könnte. Gewöhnlich verbraucht man 13 Th. Quecksilber zur Gewinnung von 1 Th. Silber. Wäre alles Silber als Chlorsilber vorhanden, ehe es sich mit dem Quecksilber amalgamirte, so würde der Quecksilberverbrauch 18,7 auf 1 Th. des zu erhaltenden Silbers betragen. Die Zahl 13 ist nach Hrn. B. viel zu klein. Indefs vermindern auch einige Umstände den Verbrauch des Quecksilbers. Der hauptsächlichste hievon ist: die Gegenwart von gediegenem Silber, das in einigen amerikanischen Erzen in starkem Verhältnifs enthalten ist, und welches sich gröfstentheils ohne vor-

herige Umwandlung in Chlorsilber mit dem Quecksilber amalgamiren mufs. Dann tritt selbst das Schwefelsilber, wie die HH. v. Humboldt und Gay-Lussac gefunden, einen gewissen Theil seines Silbers an das Quecksilber ab. Dafür geht aber auch ein Theil des Quecksilbers, wenn es sehr zertheilt ist, durch Oxydation verloren, und diese Oxydation wird durch die Gegenwart von Kochsalz sehr begünstigt. Diesen Verlust kann man zum Theil durch Eisen verhüten. Auch hat Hr. Rivero vorgeschlagen, die Patio's mit Gufseisen zu pflastern und Eisenwürfel in die zu amalgamirende Masse zu bringen.

VIII. *Ueber die Bereitung eines chemisch reinen Kreosots; vom Apotheker Johann Eduard Simon in Berlin.*

Bald nach der Entdeckung des Kreosots durch den Dr. Reichenbach machte ich mich an die Anfertigung dieses Präparats, und befolgte dabei den Weg, den der Entdecker in seiner kleinen, bei Anton in Halle erschienenen Schrift angiebt. Nach mehrwöchentlicher, beinahe ununterbrochener Arbeit gelangte ich an's Ziel, und wiederholte nun die Arbeit auf dem nämlichen Wege zum zweiten Male. Darauf änderte ich das bisher beobachtete Verfahren in einigen Stücken ab, und brachte es dahin, in viel kürzerer Zeit, innerhalb einiger Tage chemisch reines Kreosot darzustellen. Seitdem habe ich diefs Verfahren, dafs auch den Vorzug der gröfseren Wohlfeilheit besitzt, da dabei das Kreosot nur einmal in Aetzkalilauge gelöst wird, unverändert beibehalten und wohl an vierzig Pfund Kreosot nach demselben bereitet. Ich darf also wohl nicht befürchten, unreife Erfahrungen bekannt zu machen.

Jede, auch die kleinste Menge Kreosot, welche ich absetze, umwickle ich mit einer Anzeige, nach welcher der Empfänger selbst die Reinheit des Präparats prüfen kann. Es ist nämlich nicht genug, dafs das Kreosot sich in Aetzkalilauge von 1,120 spec. Gewicht klar löse und bei Zusatz von mehr Kalilauge klar bleibe, sondern diese Lösung mufs auch bei Zusatz von jeder beliebigen Menge Wasser diese Klarheit behalten. Auf diese Weise läfst sich noch ein Procent Eupion im Kreosot entdecken; es ist mir jedoch bisher kein käufliches Kreosot vorgekommen, welches diese letztere Bedingung so vollkommen wie das meinige erfüllt hätte.

Ehe ich zur Beschreibung meines Verfahrens schreite, mufs ich Einiges über den dazu benutzten Destillirapparat sagen. Ich wende eine kupferne Destillirblase an, welche einen Tubus hat, durch den man Wasser nach Belieben zugiefsen kann; ferner gehören zu derselben zwei Helme, ein kupferner und ein zinnerner, welche mittelst drei Schrauben befestigt werden; die Abkühlung des Destillats geschieht in dem Zwischenraum zweier concentrischen zinnernen Cylinder, welche in- und auswendig mit kaltem und beständig erneut werdenden Wasser umgeben sind; dieser Kühlapparat ist jedem andern vorzuziehen, weil er leicht gereinigt werden kann, was namentlich bei einer Schlange nicht möglich ist.

Erste Arbeit.

Diese kupferne, achtzig Berliner Quart haltende Destillirblase fülle ich zum dritten Theil mit Theer von hartem Holz, und, nachdem der kupferne Helm darauf befestigt worden, lasse ich bei anfangs gelindem Feuer die Destillation beginnen. Die ersten Producte der Destillation, die Reichenbach so trefflich beschreibt, werden fortgegossen, und erst, wenn bei verstärktem Feuer eine höchst saure Flüssigkeit übergeht, die beim Vermischen mit Wasser ein schweres Oel fallen läfst, sammelt man

das Destillat. Man setzt nun die Destillation fort, bis ein Knistern in der Blase entsteht, welches gewöhnlich den Zeitpunkt bezeichnet, wo die Arbeit abgebrochen werden mufs. Uebrigens ist diese erste Arbeit ganz so, wie sie Reichenbach beschreibt. An jedem Tage mache ich eine solche Destillation, und wenn diefs drei Tage lang geschehen ist, wird am vierten die erhaltene saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt und nun

die zweite Arbeit

angefangen. Hiebei wird die durch Kali abgestumpfte Flüssigkeit in die gereinigte Blase zurückgeschüttet, diese mit dem zinnernen Helm versehen, bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt, und nun wieder die Destillation begonnen. Anfangs geht ein Oel über, das auf dem Wasser schwimmt; es ist sehr eupionhaltig und wird daher fortgegossen. Sobald das Oel anfängt unterzusinken, sammelt man es, giebt aber das von ihm abgesonderte Wasser durch den Tubus immer wieder in die Blase zurück. Diese Arbeit wird fortgesetzt, so lange es sich der Mühe lohnt, gewöhnlich so lange, bis auf vier Quart Destillat ungefähr zwei Unzen Oel erhalten worden sind. Auch diese zweite Arbeit unterscheidet sich von der Reichenbach'schen nur durch Anwendung metallener Gefäfse.

Die dritte Arbeit

dient dazu, aus dem erhaltenen Kreosot die flüssigen Stoffe, wie Eupion, möglichst zu entfernen. Zu dem Ende wird dasselbe in Aetzkalilauge von 1,120 specifischem Gewicht gelöst, der obenaufschwimmende Theil mittelst einer kleinen Schöpfkelle abgenommen. Das Abgeschöpfte ist das schwerer lösliche Eupion; aber leider findet sich noch eben so viel von diesem Stoff in Verbindung mit dem Kreosot in der Aetzkalilauge gelöst. Um auch diesen Antheil zu entfernen, verfahre ich folgendermafsen. Ich schütte das flüssige Kreosotkali wieder in die gereinigte

Blase zurück, setze noch ein bis ein und ein Viertel Mal, als es dem Volume nach beträgt, an Wasser hinzu und wiederhole die Destillation mit Anwendung des zinnernen Helms. Es geht Wasser mit Oel über; beides wird fortgegossen; jedesmal aber, wenn drei Quart Destillat übergegangen sind, giefse ich eben so viel frisches Brunnenwasser durch den Tubus in die Blase. Diefs Abdestilliren und Nachgiefsen setzte ich fort, bis das überdestillirte Wasser gar kein Oel mehr mit sich führt. Diese Reinigungsmethode gründet sich darauf, dafs das Kali in der Hitze alle übrigen Stoffe weniger festhält, als das Kreosot. Ist endlich der Zeitpunkt eingetreten, bei dem das Wasser ohne Oel übergeht, so giefse ich durch den Tubus, so viel verdünnte Schwefelsäure in die Blase, dafs etwa der dritte Theil des angewandten Kali's gesättigt wird, und setze nun die Destillation fort. Es geht jetzt Kreosot über, von dem die erste Portion noch Eupion mit sich führt; bald kommt aber reines Kreosot, d. h. solches, welches in sechs bis acht Theilen Aetzkalilauge gelöst, eine jede Verdünnung mit Wasser ohne alle Trübung erträgt. Ist dieser Punkt eingetreten, so ist die dritte Arbeit, die Abscheidung des Eupions, beendigt. Nun schreitet man zur

vierten Arbeit

Von der Blase wird der Helm abgeschroben und das darin befindliche flüssige Kreosotkali durch Schwefelsäure zersetzt, bis diese letztere ein wenig vorwaltet, dann der Helm wieder befestigt und die eigentliche Kreosot-Rectification begonnen. Das übergegangene Wasser wird nun aber nicht mehr, wie bei der dritten Arbeit, weggegossen, sondern in die Blase zurückgegeben, und blofs das Oel gesammelt. Geht kein Oel mehr über, so ist auch die vierte Arbeit beendigt. Die Blase wird nun, wie bei jeder Arbeit, wieder gereinigt, und das erhaltene Kreosot der

fünften Arbeit

unterworfen. Hiebei wird das Kreosot wieder in die Blase gebracht, entweder mit frischem Wasser oder mit Kreosotwasser, wenn man von früheren Arbeiten her in Besitz desselben ist, oder auch mit dem Wasser, welches man bei der vierten Arbeit übrig behalten hat. Zu dem Ganzen setzt man aber so viel Aetzkalilauge, dafs eine schwache alkalische Reaction eintritt, und destillirt dann wie gewöhnlich. Es geht nun das Kreosot ganz farblos in Verbindung mit Wasser über; das Wasser wird in die Blase zurückgegeben und das Oel gesammelt. Diefs ist wasserhaltiges, aber chemisch reines Kreosot.

Die sechste Arbeit

dient nur dazu, das Kreosot vom Wasser zu befreien. Zu dem Ende wird erstlich das obenaufschwimmende Wasser möglichst gut abgenommen, und dann das chemisch gebundene Wasser, dessen Menge beträchtlich ist, durch eine Destillation abgesondert. Diese Destillation wird am zweckmäfsigsten in einer kleinen Glasretorte, auf dem Sandbade über einer kleinen Weingeistlampe vorgenommen. Zuerst geht das Wasser über; wenn diefs aufhört und der Hals der Retorte vom anhängenden Wasser befreit worden ist, wechselt man die Vorlage und fängt das Kreosot für sich auf, ganz wie es Reichenbach beschreibt. Sollte, was häufig der Fall ist, das Kreosot an der Luft röthlich werden, so mufs man die sechste Arbeit wiederholen; dann hält sich diefs Präparat vorzüglich gut.

IX. *Das Eisenoxyd, ein neues Antidot der arsenigen Säure.*

(Aus einem Schreiben des Hrn. Dr. Bunsen an den Herausgeber.)

Göttingen, 1. Mai 1834.

— Schon vor längerer Zeit wurde ich auf die Beobachtung geführt, dafs eine Auflösung von arseniger Säure durch reines, frisch gefälltes und im Wasser suspendirtes Eisenoxydhydrat so vollständig gefällt wird, dafs ein Strom Schwefelwasserstoff in der abfiltrirten und mit etwas Salzsäure versetzten Flüssigkeit *keine Spur* von arseniger Säure mehr anzeigt.

Ich fand ferner, dafs dieser Körper mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und mit sehr fein zerriebener arseniger Säure gelinde digerirt sehr bald diese letztere Substanz in ein völlig unauflösliches basisch arsenichtsaures Eisenoxyd umändert. Eine Reihe von Versuchen, welche sich auf diese Beobachtung stützten, gab mir die feste Ueberzeugung, dafs dieser Körper die allergünstigsten Eigenschaften in sich vereinige, um als Gegengift der festen und aufgelösten arsenigen Säure zu dienen. Herr Dr. Berthold hat daher auf meine Bitte die Güte gehabt, sich mit mir zu einer gemeinschaftlichen Arbeit zu vereinigen, um diesen Gegenstand in seinem ganzen Umfange einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Die Resultate dieser Untersuchung haben unsere Erwartungen noch bei weitem übertroffen, und in uns die subjective Ueberzeugung festgestellt, dafs das Eisenoxydhydrat ein noch wirksameres Gegengift gegen feste und aufgelöste arsenige Säure ist, als das Eiweifs gegen den Sublimat.

Junge, nicht einen Fufs hohe Hunde, denen wir 4 bis 8 Gran der zu einem feinen Pulver zerriebenen arsenigen Säure beibrachten, und deren Schlund wir dann, um das Erbrechen zu verhindern, unterbanden, lebten

länger als eine Woche, ohne weder bei ihrem Leben, noch bei der Section die geringsten Symptome von Arsenikvergiftung zu zeigen. Die Excremente, welche sehr sparsam erfolgten, da die Thiere ohne Speise und Trank lebten, enthielten fast die ganze Quantität des Giftes als basisch arsenichtsaures Eisenoxyd, aber keine Spur von unzersetzter arseniger Säure.

Wir haben uns durch Versuche an Thieren überzeugt, daſs eine Quantität Eisenoxydhydrat, welche 2 bis 4 Drachmen Eisenoxyd entspricht, mit 16 Tropfen Ammoniak versetzt, schon hinreichen kann, um 8 bis 10 Gran fein gepulverter arseniger Säure im Magen in das erwähnte unauflösliche Salz umzuändern. Uebrigens ist es leicht abzusehen, daſs man diesen Körper in weit bedeutenderem Quantitätsverhältnisse, mit und ohne Ammoniak, als Getränk oder Klystier bei vorkommenden Arsenikvergiftungen anwenden könne, zumal da das Eisenoxydhydrat als ein völlig im Wasser unauflöslicher Körper gar keine Einwirkung auf den thierischen Organismus ausübt.

X. *Vermischte Notizen.*

---

1) *Lichtpolarisation in der Atmosphäre.* — In einer neueren Sitzung der Philosophical Society zu Cambridge (3. März 1834) las Hr. T. Chevallier (?) einen Bericht von seinen Versuchen über die Polarisation des Lichts durch die Atmosphäre. Seine Resultate sind hauptsächlich die: daſs das Licht durch eine heitere Luft polarisirt wird, daſs die Polarisation in 30° Abstand von der Sonne anfängt merklich zu werden, daſs sie bei 90° Abstand von derselben ihr Maximum erreicht, und daſs dieſs darauf hindeute, die die Polarisation erzeugende Reflexion geschehe an der gemeinschaftlichen Fläche zweier

Mittel von sehr wenig verschiedener Dichtigkeit. Er hat auch gefunden, dafs, wiewohl das Licht des Mondes und der Wolken keine Spur von Polarisation zeigt, dennoch ein Nebel, der auf dem Punkt stehe lichter zu werden, sich aber noch nicht wirklich auflöse, polarisirtes Licht durchlasse. Hr. Ch. bemerkt endlich, dafs er keine Spur einer Polarisation durch Transmission wahrgenommen habe, wiewohl Hr. Arago angegeben, dafs das Licht nahe bei der Sonne nach einer anderen Ebene polarisirt sey als weiterhin. (*L'Institut*, *No.* 50 *p.* 137.)

In einer folgenden Sitzung derselben Gesellschaft (17. März 1834) sprach Hr. Airy von seinen Versuchen über den nämlichen Gegenstand. Aus diesen geht hervor, dafs das Licht nach einer durch die Sonne gehenden Ebene polarisirt ist, und dafs diese Polarisationsebene in der Nähe der Sonne nicht umgekehrt wird, wie es kürzlich von Hrn. Arago angegeben worden. Hr. Airy findet, dafs man die Polarisation bis zu 9° von der Sonne in horizontaler Richtung verfolgen könne, dafs sie aber unterhalb und oberhalb der Sonne in einer gröfseren Entfernung verschwinde. Im Laufe seiner Versuche hat er überdiefs beobachtet, dafs höckerige Flächen, wie eine Steinmauer, ein Sandweg, ein Rasenplatz (*tapis*), einige Polarisation durch Reflexion hervorbringen, und dafs alle Mal die Polarisationsebene durch den reflectirenden Punkt und die Lichtquelle gehe. (Ebendaselbst.)

Veranlafst durch diese Bemerkungen hat Hr. Arago der Pariser Academie am 5. Mai 1834 folgende Beobachtungen mitgetheilt, und, zum Erweise ihrer Richtigkeit, einen Theil derselben vor den Augen dieser gelehrten Corporation wiederholt.

1. Das Blau des Himmels, welches durch eine strahlende Reflexion von den Lufttheilchen (*réflexion rayonnante moléculaire*) und nicht durch eine Spiegel- oder Schichten-Reflexion (*réflexion spéculaire ou par couches*) entsteht, ist *partiell* polarisirt, und das Maximum

dieser Polarisation liegt 90° von der Sonne. Diefs ist eine unzweifelhafte Thatsache [1]).

2. Das von einer Wolke durchgelassene Licht ist nicht polarisirt, sobald der Beobachter sich in der Wolke befindet; ist er aber aufserhalb derselben, und hat demnach das Licht eine gewisse Strecke von der zwischen ihm und der Wolke befindlichen klaren Luft durchlaufen, so ist es merklich polarisirt. Hr. Arago erweist nicht nur diese Thatsache, sondern giebt auch die Menge des in diesem Lichte enthaltenen polarisirten an; er findet selbst durch einen directen Versuch, dafs eine Schicht von etwa 50 Metern zur Erzeugung einer merklichen Polarisation hinreiche.

3. Das Mondlicht enthält eine ziemlich bedeutende Menge polarisirten Lichts; man überzeugt sich davon leicht, wenn man die Beobachtung am Mond im ersten Viertel anstellt; man sieht alsdann, dafs ein beträchtlicher Theil des Lichts von diesem Satelliten durch Spiegel-Reflexion zu uns gelangt.

4. Beobachtet man die atmosphärische Lichtpolarisation in der durch die Sonne gehenden Verticalebene, so findet man, dafs diese Polarisation bis zu 90° von der Sonne zunimmt; und geht man weiter, so sieht man sie allmälig schwächer werden, darauf ganz verschwinden und endlich ihre Richtung umkehren (d. h. sich rechtwinklig gegen die frühere stellen. *P.*). Diese Thatsache ist vollkommen richtig, bis zu dem Grade, dafs ein Beobachter,

1) Herschel in seinem *Treatise on light*, §. 1143, sagt: Das Blau des Himmels ist ohne Zweifel ein Blau erster Ordnung, reflectirt von kleinen Wassertheilchen in der Luft. Diefs geht daraus hervor, dafs es bei 74°. (vierundsiebenzig) Abstand von der Sonne nach einer durch deren Mittelpunkt gehenden Ebene *vollständig* polarisirt ist. — Woher diese Verschiedenheit mit den obigen Angaben, würden wir wohl am Ersten von Herrn Herschel selbst erfahren, wenn derselbe nicht gerade jetzt auf längere Zeit in der Capstadt mit astronomischen Beobachtungen beschäftigt wäre. *P.*

welcher der Sonne den Rücken zukehrte und den Nullpunkt der Polarisation aufsuchte, darnach das Azimuth und die Höhe der Sonne würde ziemlich gut bestimmen können. Dafs die englischen Physiker die Umkehrung der Polarisationsrichtung nicht wahrnehmen konnten, darf nicht in Verwunderung setzen: Sie suchten sie in der Nachbarschaft der Sonne, während man sie ihr gegenüber suchen mufs. Der Ort des Nullpunkts der Polarisation hängt indefs nicht blofs vom Standpunkt der Sonne ab, sondern auch vom Zustand des Himmels; die Gegenwart einiger Wolken ist hinreichend ihn beträchtlich zu verschieben. Die Umkehrung der Polarisationsrichtung scheint von vervielfältigten Reflexionen des Lichts in der Luft herzurühren; es ist aber eine Rechnung nöthig, um diese Erklärung weiter zu treiben. (*L'Institut, No.* 52 *p.* 150.)

2) *Linien im Spectrum.* Im vorigen Jahrgange dieser Annalen (Bd. XXVIII S. 385 und 386) theilten wir die merkwürdige, von Brewster entdeckte und von Miller erweiterte Thatsache mit, dafs Licht, welches durch gewisse farbige Gase gegangen ist, ein von unzählbaren dunkeln Linien durchschnittenes Spectrum liefert. Seitdem hat Hr. Miller diese Beobachtungen fortgesetzt, und gefunden, dafs Brom- und Joddampf Linien von identischer Lage geben, und dafs auch die mit Chromoxychlorid erhaltenen denselben Ort im Spectrum einnehmen, so wie gleiche Abstände von einander haben, aber dichter liegen und schwächer sind als die vom Brom (*L'Institut, No.* 50 *p.* 137). — Beiläufig bemerkt, unterstützen diese Thatsachen Herschel's Vermuthung, dafs die Linien im Spectrum des Sonnenlichts durch atmosphärische Absorption entstehen, eine Vermuthung, zu deren Prüfung er Versuche auf hohen Bergen oder in Luftbällen, oder auch mit reflectirten, noch mehre Meilen weit durch die Atmosphäre geleiteten Sonnenstrahlen vorschlägt. (*Treat. on Astronomy*, *p.* 212.)

XI. *Ueber das Amylum;*
von Julius Fritzsche in St. Petersburg.

Bei den Chemikern sowohl als auch bei den Botanikern hat die Ansicht vielen Eingang gefunden, welche Raspail vor mehreren Jahren über die Natur des Stärkmehls aufstellte. Nach ihm besteht jedes Stärkmehlkorn aus zwei Substanzen: aus einer in Wasser unlöslichen Hülle, und aus einer von dieser eingeschlossenen in Wasser löslichen Masse; eine Ansicht, zu der er durch die mikroskopische Untersuchung des Stärkmehls und durch mikroskopische Experimente mit demselben gelangt ist. Seine Abhandlung ist mit Zeichnungen begleitet, durch welche Amylumkörner aus verschiedenen Pflanzen sowohl als auch in verschiedenen Zuständen dargestellt sind. Obgleich aus diesen höchst unvollkommenen Zeichnungen für die aufgestellte Theorie fast gar nichts hervorgeht, so hat sie doch Niemand einer genauen und strengen Prüfung unterworfen; nur hier und da sind einzelne Beweise dafür und dagegen angeführt, namentlich in der neuesten Zeit aber hat man aus einigen chemischen Versuchen von Neuem indirect auf ihre Richtigkeit geschlossen. Im Laufe meiner mikroskopischen Untersuchungen wurde ich auch auf die Untersuchung des Amylums geführt, und da gleich meine ersten Erfahrungen gar nicht mit denen von Raspail übereinstimmten, so verfolgte ich diesen Gegenstand weiter, und gelangte zu den Resultaten, die ich hier beschreiben will.

Die Beobachtungen sind mit einem Mikroskope von Pistor und Schiek in Berlin angestellt, dessen Klarheit und Deutlichkeit, nach dem Urtheile vieler Kenner, selbst die damit verglichenen vortrefflichen Instrumente

von **Amici**, **Chevalier** und **Ploefsl** übertrifft. Ich habe mich dabei einer Linearvergröfserung von 240 Malen bedient, und nur selten die stärkeren bis zu 730 Malen gehenden Vergröfserungen meines Instrumentes benutzt, weil sie mir in der Regel keine anderen Resultate gaben.

Bei weitem die meisten Aufschlüsse über die Natur des Stärkmehls erhielt ich von dem Stärkmehl der Kartoffel. Es besteht aus Körnern von der mannigfachsten Form und Gröfse (von $\frac{1}{600}$ bis $\frac{1}{30}$ Linie Durchmesser), deren Normalform jedoch die eines von der Seite ein wenig zusammengedrückten Eies zu seyn scheint. Fig. 1 Taf. I stellt ein solches Korn dar, deren sich aber nur wenige finden; die Mehrzahl ist unregelmäfsiger, entweder wie Fig. 2 oder seltener mit allerhand drusigen Auftreibungen. Ein allgemeiner und wichtiger Charakter dieses Stärkmehls sind concentrische Ringe, welche in gröfserer oder geringerer Deutlichkeit, Regelmäfsigkeit und Anzahl bei allen Körnern sichtbar sind. Sie gehen von einem sphärischen Punkte aus, den ich seines eigenthümlichen chemischen Verhaltens wegen den Kern des Kornes nennen will; er befindet sich nicht im Centro, sondern jederzeit aufserhalb desselben, und zwar gewöhnlich an irgend einer Stelle der Längenaxe des Kornes. Die Durchsichtigkeit dieses Kernes sticht, besonders beim Lampenlicht, bedeutend gegen die des übrigen Kornes ab, so dafs man verleitet wird zu glauben, er sey ein durch das Korn gehendes Loch, wozu noch der Umstand beiträgt, dafs, wenn man den Focus des Mikroskops genau auf die Oberfläche des Kornes richtet, man eine durch einen Schatten sichtbare Vertiefung an der Stelle des Kernes zu bemerken glaubt. Aus diesen Anschauungen könnte man leicht schliefsen, es sey ein trichterförmiges Loch an jener Stelle im Korne vorhanden; wenn man aber die Körner zwischen zwei Glasplatten vorsichtig unter dem Mikroskope rollt, so bleibt der Kern stets

in der Mitte, behält in allen Lagen seine Form und niemals sieht man einen Kanal von ihm nach der Peripherie ausgehen, wodurch genugsam bewiesen wird, dafs er einen sphärischen Raum im Innern des Kornes einnimmt. Um diesen sphärischen Kern herum liegen nun die concentrischen Ringe, und zwar so, dafs die ersten derselben ihn gewöhnlich gleichförmig nach allen Seiten umgeben, die darauf folgenden aber in der einen Richtung sich mehr ausdehnen, wodurch die Eiform des Kornes entsteht. Durch das Rollen der Körner überzeugt man sich leicht und vollkommen, dafs die Ringe in der Substanz des Kornes liegen; denn nach welcher Richtung man die Körner drehen mag, stets bleiben die Ringe geschlossen. Raspail erwähnt dieser Ringe zwar auch, nennt sie aber rides concentriques, und behauptet sowohl, sie befänden sich nur auf der Oberfläche des Kornes, als auch, dafs sie nach dem Trocknen der Körner verschwänden, und nur zu sehen wären, wenn man die Körner aus den Organen der Pflanze nähme. Die erste Behauptung widerlegt sich dadurch, dafs die Ringe beim Umdrehen der Körner niemals Bogen bilden, deren Enden die Peripherie der Körner berühren, was unstreitig geschehen müfste, wenn die Ringe nur auf der Oberfläche befindlich wären; und die zweite Behauptung ist eben so falsch, denn an vollkommen getrockneten und lange aufbewahrten Körnern sieht man die Ringe augenblicklich wieder, sobald man die Körner im Wasser liegend beobachtet.

Die Structur der Amylumkörner ist also keinesweges so einfach, wie Raspail sie angegeben hat; denn aus den oben angegebenen Umständen folgt schon, dafs jedes Korn aus so viel concentrischen Lagen besteht, als man Ringe an ihm beobachtet. Es fragt sich nun, wie diese Lagen gebildet worden sind, ob zuerst die äufserste als Haut vorhanden war, und durch Infiltration die übrigen sich gebildet haben, oder ob zuerst der Kern entstand und nun auf diesen die Lagen sich abgesetzt

haben. Diese Frage läfst sich entscheiden, ohne dafs man nöthig hat, den Act der Bildung der Körner selbst zu beobachten; es finden sich nämlich unter vielen einfachen Körnern einzelne zusammengesetztere, welche man als Abweichungen von der Regel oder als Monstrositäten betrachten mufs, und diese beweisen auf das Bestimmteste, dafs alle Körner durch allmälige Ablagerung der äufseren Schichten über die inneren entstanden sind. Alle Monstrositäten, welche ich beobachtete, stimmen darin überein, dafs entweder mehrere Körner von gleicher Gröfse bis auf einen gewissen Punkt jedes von besonderen Schichten gebildet, nachher aber zu zweien oder mehreren von gemeinschaftlichen Lagen umgeben worden sind, oder dafs, indem sich auf ein schon ziemlich ausgebildetes Korn eine neue Schicht ablagerte, ein kleines Korn von dieser mit eingeschlossen wurde. Bei Fig. 3 Taf. I sind zwei ziemlich gleiche Körner nur durch eine oder wenige gemeinschaftliche Lagen verbunden, und Fig. 4 zeigt ein aus drei Körnern auf gleiche Weise entstandenes Korn; Fig. 5 dagegen zeigt zwei sehr kleine Körner von vielen gemeinschaftlichen Lagen umgeben, und bei Fig. 6 ist ein kleines Korn von einer auf ein gröfseres sich absetzenden Lage mit eingeschlossen worden. Fig. 7, 10 und 11 geben Beispiele von drei zusammengewachsenen Körnern, und Fig. 8 und 12 von vier zusammengewachsenen Körnern, über welche sich noch mehrere oder weniger gemeinschaftliche Lagen abgesetzt haben; bei Fig. 9 ist ein kleines Korn an ein gröfseres gleichsam angewachsen. Fig. 3 und 5 kommen ziemlich häufig vor, Fig. 11 schon weniger häufig, und die übrigen Monstrositäten finden sich nur selten. Bemerkenswerth ist noch bei diesen Verwachsungen, dafs immer zwischen zwei zusammengewachsenen Körnern ein kleiner deutlicher Raum sich befindet, wie es bei Fig. 3, 6, 7, 8 und 12 zu sehen ist; er ist unsichtbar wenn man die beiden Körner neben einander sieht, nicht aber, wenn

man z. B. das Korn Fig. 6 in eine solche Lage bringt, dafs ein Korn das andere verdeckt. Die dunkle Schattirung dieses Raumes zeigt an, dafs hier ein Körper von ganz anderem Lichtbrechungsvermögen als das Amylum seyn müsse, und es ist möglich, dafs er eine kleine, flache Luftschicht sey; wenigstens haben die Luftblasen, welche man so häufig bei mikroskopischen Beobachtungen in Wasser liegend sieht, ein ganz ähnliches Ansehen. Bei noch kleineren Körnern, als die in Fig. 5 befindlichen, erscheint dieser Raum nur als ein schwarzer Strich, und zuweilen geschah es, dafs ich erst durch diesen Strich darauf aufmerksam wurde, dafs das Korn ein zusammengesetztes sey, weil die concentrischen Ringe oft nicht leicht zu sehen sind. Selten nur fand ich, dafs in einem zusammengesetzten Korne eins der Körner wieder zusammengesetzt war, wie z. B. das eine Korn in Fig. 11 noch zwei Kerne zeigt, welche in diesem Falle nicht durch einen Strich getrennt waren; von der letzteren Ausnahme beobachtete ich nur ein Beispiel, wo in einem sonst einfachen Korne drei Kerne dicht neben einander ohne jene trennenden Striche befindlich waren.

Nachdem man aus diesen Monstrositäten die Bildung des Amylums verfolgt hat, erhellt ganz von selbst, dafs die Ansicht von Raspail, es bestehe aus einer Hülle und einer von dieser umschlossenen gummiartigen, in Wasser löslichen Masse, unrichtig ist; entweder es mufs jeder einzelne Ring eine Hülle seyn, und nur zwischen ihnen die gummiartige Masse sich befinden, oder es ist gar keine solche gummiartige Masse vorhanden. Aus meinen Versuchen und Beobachtungen folgt das letztere; um es zu beweisen will ich einige der hauptsächlichsten Punkte, worauf Raspail seine Annahme stützt, zu widerlegen suchen, und neue Beweise für meine Behauptung anführen.

Raspail sagt, dafs, wenn man ein Amylumkorn unter dem Mikroskope mit der Spitze einer Nadel verletze, es seinen Inhalt ausleere, und dafs bald nichts als ein

zerrissener Sack zurückbleibe. Ich habe diesen Versuch auf eine andere Weise angestellt, indem ich Stärkmehl von Kartoffeln mit Wasser zwischen zwei Glasplatten brachte und gelinde zwischen ihnen prefste; auf diese Weise zerdrückte ich viele Körner, und an diesen sah ich mit vieler Deutlichkeit, dafs sie in ihrem Inneren aus einer homogenen, in Wasser keineswegs löslichen Masse bestehen; sie waren in zwei oder mehrere Stücke zersprungen, und jedes dieser Stücke zeigte ziemlich ebene Bruchflächen, welche sich im Wasser nicht veränderten. Der Versuch gelingt zwar besonders gut mit getrocknetem Amylum, aber auch mit frisch aus der Kartoffel genommenen Körnern kann man sich von seiner Richtigkeit überzeugen. Wenn die Angabe von Raspail richtig wäre, so hätte auch unter diesen Umständen die innere Masse sich auflösen und die leere Hülle zurückbleiben müssen; sie beruht aber, wie ich glaube, auf einer Täuschung, denn wenn man die Amylonkörner stärker prefst, so werden sie ganz breit und bekommen allerdings einige Aehnlichkeit mit ausgeleerten gefalteten Säcken. Es wird aber dann nur die ganze Masse des Kornes breitgedrückt, ohne dafs man etwas daraus hervorkommen sieht. Man kann sich eine ungefähre Vorstellung von der Möglichkeit dieses Verhaltens machen, wenn man das Experiment im Grofsen mit einem Apfel anstellt; diesen kann man beliebig in mehrere feste Stücke zerbrechen, wenn man aber zwischen zwei Brettern ihn vorsichtig zerquetscht, bekommt man eine breitgedrückte, weiche, aber dennoch zusammenhängende Masse; ein Verhalten, das dem der Amylumkörner sehr ähnlich ist, wie unrichtig auch der Vergleich in anderer Hinsicht seyn mag.

Als eine zweite Stütze seiner Ansicht führt Raspail folgenden Versuch an: »Man mache Amylum mit Gummischleim zu einem Teige, forme daraus ein Stängelchen, welches man trocknen läfst, und schabe von die-

sem mit einem scharfen Messer sehr feine Späne ab, die man in Wasser wirft. Wenn man diese Späne dann mit dem Mikroskope untersucht, wird man fast nur zerrissene und gefaltete Blasen finden, während man durch bloſses Auflösen des Stängelchens in Wasser das Amylum unverändert wieder darstellen kann.« Von der Richtigkeit dieses Versuches habe ich mich in sofern überzeugt, als er sich mit dem vorigen Versuche in Uebereinstimmung bringen läſst; bei genauer Untersuchung der Späne aber findet man leicht, daſs der Schluſs, den Raspail daraus zieht, ganz unrichtig ist, und daſs die sogenannten zerrissenen Blasen nichts anderes als gewaltsam zermalmte Amylumkörner sind; Arabisches Gummi wird nie ganz spröde, und man muſs von jenem Stängelchen mehr abschaben als abschneiden, wenn man nun die Schneide unserer schärfsten Messer so stark vergröſsert betrachtet als das Amylum, so wird man sich leicht überzeugen, daſs die eben angegebene Operation eine sehr gewaltsame ist, und daſs ein gänzliches Zermalmen einzelner Körner unvermeidlich ist. Es finden sich aber unter jenen Spänen auch eine Menge kleiner Stücke, welche Abschnitte von kugelförmigen Häuten zu seyn scheinen, und zuweilen beobachtete ich sogar einen geschlossenen Ring von bandförmiger Haut, woraus man auf eine das Amylumkorn umgebende Haut schlieſsen könnte. Allein ich fand mehrmals auch Stücke, welche ganz deutlich zeigten, daſs sie aus zwei übereinanderliegenden und noch zusammenhängenden, nur an den Seiten getrennten Schichten bestanden, und es ist daher mehr als wahrscheinlich, daſs bei einem so gewaltsamen Verfahren, wenn die Körner wirklich zerschnitten und nicht bloſs zermalmt werden, fast immer alle Schichten auseinandergerissen werden, und nun als zerschnittene Häute sich darstellen. Alle jene Stücken verhalten sich gegen Jod gleich, und in der Flüssigkeit, in welcher sie schwimmen, konnte ich

nur eine geringe Menge aufgelösten Amylums nachweisen, während sie sehr bedeutend seyn müfste, wenn die ganze innere Masse sich aufgelöst hätte.

Ich halte für überflüssig noch andere Behauptungen, welche Raspail für seine Meinung aufstellt, zu beleuchten und zu widerlegen, da ich aus dem Verhalten des Amylums in der Kartoffel beim Auswachsen einer neuen Pflanze aus derselben einen Hauptbeweis für die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansicht darthun kann. Wenn man nämlich im Juni oder Juli eine an einer Kartoffelpflanze noch hängende alte Kartoffel untersucht, so findet man, dafs in der Mitte derselben der gröfste Theil des Amylums verschwunden ist, und dafs die noch übrigen Körner viel kleiner sind, und ganz andere Formen haben, als in der reifen Kartoffel. Die meisten Körner sind kegelförmig und laufen in eine mehr oder weniger feine Spitze aus, wie z. B. Fig. 14 Taf. I; andere sind keulenförmig, wie Fig. 15, 17 und 18, oder laufen an beiden Enden spitz zu, wie Fig. 16; alle aber stimmen darin überein, dafs die Schichten, welche man an ihnen noch sehr deutlich erkennen kann, nicht mehr geschlossen sind, sondern dafs alle Körner gleichsam nur aus tellerförmigen, übereinander gethürmten Stücken bestehen. Als höchst seltene Ausnahmen beobachtete ich zuweilen auch in der reifen Kartoffel ähnlich gebildete Körner; Fig. 13 stellt ein solches dar, das sich aber von dem eben beschriebenen durch das Vorhandenseyn des Kernes wesentlich unterscheidet. Wenn man nun so ein Korn, wie z. B. Fig. 16, mit einem vollkommenen Korne, z. B. Fig. 9 vergleicht, so ergiebt sich, dafs das erstere dadurch entstanden ist, dafs sich das letztere während des Wachsthums der Pflanze allmälig von seiner Oberfläche aus mehr oder weniger ungleichmäfsig aufgelöst hat. Und da nun die so übriggebliebenen Körner sich weder in der Flüssigkeit der Zellen aufgelöst haben, noch durch hinzugesetztes Wasser sich auflösen oder verän-

dern; da ferner die Schichten sich nicht von einander trennen, sondern zusammenhängend bleiben, so lange man die Rudimente der Körner beobachten kann, so folgt daraus mit der gröfsten Bestimmtheit, dafs die Amylumkörner weder aus einer Haut und einer in Wasser löslichen Masse bestehen, noch dafs sie aus mehreren hautähnlichen Schichten, mit dazwischenliegender auflöslicher Substanz bestehen, sondern dafs sie aus einer homogenen Masse gebildet sind, welche sich in concentrischen Schichten abgelagert hat.

Wie die Ablagerung in so deutlich erkennbaren Schichten geschehen kann, will ich versuchen einigermafsen wenigstens zu erklären. Ich stellte im Juli des vorigen Jahres einige Beobachtungen über das Amylum in jungen Kartoffeln an, und fand, dafs nach der Verschiedenheit des Alters in ihren Zellen schon eine gröfsere oder geringere Zahl Amylumkörner so vollkommen ausgebildet ist, wie in den reifen Kartoffeln; wenn die Kartoffeln die Gröfse einer Wallnufs erreicht hatten, fand ich, dafs ihre Zellen und das in ihnen enthaltene Amylum fast in jeder Hinsicht denen der grofsen Kartoffeln gleich waren. Es scheint demnach, als beruhe das Wachsthum der Kartoffeln mehr auf der Anlagerung neuer Zellen und der Bildung neuer Amylumkörner, als auf Vergröfserung der schon vorhandenen, und als geschähe die Ausbildung der Amylumkörner in nicht sehr langer Zeit. Es könnte daher wohl seyn, dafs die geringere oder gröfsere Dichtigkeit der Schichten (denn dadurch nur scheint es mir möglich, dafs sie sichtbar werden) vom Lichte abhänge, dessen merkwürdigen Einflufs auf die Säfte der Pflanzen wir ja schon kennen, so dafs die Ablagerung am Tage eine andere wäre als in der Nacht, und dafs vielleicht immer je zwei Schichten während eines Tages und einer Nacht gebildet würden. Aufserdem aber, dafs eine Verschiedenheit zwischen den inneren Schichten existirt, ist auch die äufserste Schicht noch von einer ganz besonderen

Dichtigkeit, durch welche sie äufseren Einflüssen mehr widersteht, als die inneren Schichten. Den Grund davon glaube ich darin suchen zu müssen, dafs, nachdem sich die letzte Schicht auf das Korn abgesetzt hat, dieses noch lange Zeit mit dem Safte der Zellen in Berührung bleibt, welcher eine grofse Menge vegetabilischen Eiweifses aufgelöst enthält. Die Poren der äufsersten Schicht werden sich daher leicht entweder mit vegetabilischem Eiweifs, oder mit aus einem so leicht veränderlichen Körper sich niederschlagenden Substanzen anfüllen können; und es wird demnach die Entstehung einer äufseren, dichteren Schicht eine nothwendige Folge von einer kurzen Bildungsperiode der Körner seyn. Die gröfsere Dichtigkeit der äufsersten Schicht, von der man sich am besten durch die Veränderungen überzeugt, welche das Kartoffelstärkmehl durch heifses Wasser erleidet, ist auch der Grund der Unlöslichkeit des Amylums im gewöhnlichen Zustande in Wasser. Legt man aber durch Zerreiben der Körner die inneren Schichten blos, wodurch man zugleich eine viel gröfsere Oberfläche dem Wasser darbietet, so löst sich auch in kaltem Wasser etwas Amylum auf, wie schon aus dem von Guibourt angestellten und von Berzelius bestätigten Versuch [1]) hervorgeht; es wird aber auch hierbei, so wie beim Kochen des Amylums, nur wenig wirklich aufgelöst, sondern mehr in kleinen Flocken mechanisch im Wasser vertheilt. Wie dieses Auflösen geschieht, kann man an den bei dem oben angegebenen Versuche erhaltenen hautartigen Stücken verfolgen, wenn man sie durch Jod blau färbt; man bemerkt dann oft, sowohl auf der inneren als äufseren Seite derselben, eine schwächer gefärbte, etwas aufgequollene, unregelmäfsige Zone, welche dadurch entstanden seyn mufs, dafs, nachdem die Lagen in der Mitte der weniger dichten Schichten auseinandergerissen worden waren, ihre Oberfläche durch Aufsaugung von Was-

1) Siehe Berzelius's Jahresbericht, 10. Jahrg. S. 200 u. f.

ser aufgequollen ist. Es läfst sich daher auch der von Guibourt angestellte Versuch vollkommen in Uebereinstimmung mit meinen Resultaten bringen, und ich glaube es unterlassen zu können, nach denselben noch andere Versuche zu erklären, welche gröfstentheils mit der Voraussetzung angestellt sind, dafs Raspail's Theorie richtig sey.

Dem eben beschriebenen Stärkmehle der Kartoffel gleicht in Hinsicht auf Form und Schichtung vollkommen das der Zwiebeln von Tulipa Gesneriana, wovon Fig. 31 Taf. II ein Korn darstellt; im Innern zeichnen sich aber die meisten Körner, wenigstens in der Zwiebel, welche ich untersuchte, durch eine besondere Bildung aus. Es scheint nämlich als seyen Sprünge im Korne vorhanden, und wenn man sie genauer betrachtet, findet man, dafs sich im Innern des Korns ein trichterförmiger Raum befindet, in welchen ein kegelförmiger Körper hineinragt, doch so, dafs zwischen den Wänden ein kleiner Raum bleibt; eben so ist der untere Sprung kreisförmig, wovon man sich leicht beim Drehen der Körner überzeugen kann, und bei dem dargestellten Korne hat also jener helle Raum ungefähr die Gestalt eines Weinglases. Ob er in irgend einer Beziehung zum Kerne des Korns stehe, so wie über seine Entstehung weifs ich nichts zu sagen.

Ausgezeichneter ist das Amylum aus dem Rhizom von Costus speciosus, welches durch Fig. 32 Taf. II dargestellt ist. Die Körner sind weit mehr langgestreckt, und ihre Schichten mehr cylindrisch und regelmäfsig, wodurch das ganze Korn ein sehr zierliches Ansehen bekommt. Im Uebrigen stimmt es ganz mit dem der Kartoffel überein; Monstrositäten beobachtete ich nicht.

Dieselbe Bildung wie das Kartoffelstärkmehl, nur mit weniger deutlicher Schichtung hat das Stärkmehl aus den Zwiebeln von Fritillaria Meleagris, Lilium bulbiferum und Amaryllis formosissima, bei welchen ich fast nur

einfache Körner beobachtete. Eine gleiche Beschaffenheit mit viel und mancherlei Monstrositäten fand ich dagegen bei einer Bromelia, bei Hyacinthus orientalis, Iris florentina, Ixia crocata und Narcissus poëticus. Bei manchen Pflanzen finden sich gar keine einfachen, sondern lauter zusammengewachsene Körner, und zwar so, dafs nach dem Zusammenwachsen keine gemeinschaftlichen Schichten mehr sich abgesondert haben, was ich aus der geringen Festigkeit des Zusammenhanges derselben schliefse. Die Körner trennen sich nämlich von einander, sobald man die Zellen, worin sie sich befinden, drückt, und da diefs beim Zerschneiden der Zellen unvermeidlich ist, so bekommt man aufserhalb der Zellen immer nur einzelne Körner als Bruchstücke zusammengesetzter zu sehen. Macht man dagegen feine Schnitte mit einem scharfen Messer, und beobachtet dann unversehrte Zellen, so sieht man, dafs nur zusammengesetzte Körner in ihnen vorhanden sind. Zu dreien, vieren oder fünfen sind sie zusammengewachsen, ganz auf ähnliche Art, wie Fig. 11 und 12 Taf. I es zeigen, bei Crocus vernus, Colchicum autumnale, Bulbocodium vernum und Gladiolus communis; aus sechs und mehreren zusammengesetzte Körner fand ich bei Arum Dracunculus. Bei der letzteren Pflanze waren bei einigen Körnern deutliche Schichten vorhanden, obgleich nur in geringer Zahl; die anderen der zuletzt genannten Pflanzen hatten zwar stets einen Kern, aber keine erkennbaren Schichten.

Das Stärkmehl der Samenlappen von Pisum sativum zeigt eine besondere Beschaffenheit des Kernes, von dem die Bildung der Schichten ausgegangen ist. Anstatt sphärisch, erscheint er hier als ein langer, cylindrischer, sehr schmaler Strich, um den herum sich die Lagen ziemlich regelmäfsig abgelagert haben. Fig. 33 Taf. II stellt ein einfaches, Fig. 34 aber ein zusammengesetztes Korn davon dar, deren ich nur wenige beobachtete.

Eine eigenthümliche Bildung zeigt auch das Stärk-

mehl der Getreidearten. Es besteht aus vollkommen linsenförmigen Körnern, bei welchen man im gewöhnlichen Zustande keine concentrischen Ringe wahrnimmt; nur wenn man, der Analogie nach, darnach sucht, erkennt man an einzelnen Körnern schwache Spuren derselben, welche von einem kleinen Punkte im Centro ausgehen, und in regelmäfsiger Schichtung diesen Punkt umgeben. Durch die Einwirkung des heifsen Wassers kann man sie deutlicher darstellen, und darauf werde ich später zurückkommen. Auch beim Keimen und Wachsen der neuen Pflanze werden die Schichten deutlich sichtbar, indem auch hierbei das Amylum im Allgemeinen ganz auf dieselbe Art aufgelöst wird, wie ich es bei der Kartoffel beschrieben habe; es finden aber hier noch besondere Modificationen statt, die an Abbildungen demonstrirt werden müssen, und da die Tafeln schon gestochen waren, als ich die genauen Zeichnungen dieser Zustände anfertigte, so verschiebe ich diese Details auf eine spätere Abhandlung.

Statt dafs bei allen obengenannten Pflanzen die Schichten der Amylumkörner stets gleichsam geschlossene Kugeln oder anders gestaltete Körper bilden, welche aber immer den Kern, von dem sie ausgehen, zwar oft ungleichförmig, aber dennoch nach allen Seiten umgeben, findet sich in einigen anderen Pflanzen eine andere Bildungsart, wo die Schichten sich nur nach einer Richtung an jenen Kern angelagert haben. Das in dem Rhizom von Canna edulis enthaltene Stärkmehl giebt ein ausgezeichnetes Beispiel dieser Art; die Körner sind sehr flach gedrückt, was man beim Rollen leicht erkennt, und zeigen eine grofse Anzahl von Schichten, wie man an dem Fig. 37 Taf. II dargestellten Korne sehen kann. Diese Schichten gehen ebenfalls von einem Kerne aus, aber nur die ersten umschliefsen ihn von allen Seiten; alle übrigen Schichten sind bandförmig oder kahnförmig, und legen sich, immer gröfser werdend, halbmondförmig an das Korn an, indem sie sich nur nach einer Richtung

übereinanderschichten. Auch hier finden sich wieder Monstrositäten, welche auf gleiche Weise, wie die früher beschriebenen beweisen, dafs die Bildung von dem Kerne ausgegangen ist; der oben erwähnte dunkle Raum zwischen den Körnern zeigt sich auch bei ihnen. Bei Fig. 38 Taf. II sind nur zwei Körner, welche ungefähr eine gleiche Entwicklung hatten, von gemeinschaftlichen Lagen umgeben; bei Fig. 39 Taf. II aber sind vier Körner von verschiedener Gröfse zu verschiedenen Zeiten zusammengewachsen, und nach schon beendigter Bildung des Korns hat sich noch ein kleines Korn, an dem ich keine Schichtung bemerken konnte, an die letzte Schicht angeheftet.

Noch ausgezeichneter ist das Amylum aus dem Rhizom von Hedychium flavescens, wovon Fig. 40 Taf. II ein sehr gewöhnlich vorkommendes Korn darstellt. Die Körner sind noch viel flacher als bei Canna edulis, sogar fast blattartig, und sind aus einer viel gröfseren Anzahl von Schichten gebildet, welche aber schwerer zu erkennen sind; sie sind fast alle von gleicher Ausdehnung, übrigens aber denen von Canna edulis gleich. Die Form der Körner variirt auch hier sehr; Fig. 40, 41, 44, 45, 46 und 47 Taf. II stellen einige der hauptsächlichsten einfachen Formen dar, unter denen ich Fig. 40 bei weitem am häufigsten gesehen habe. Ein Kern ist bei ihnen nicht sichtbar; die kleine Spitze aber scheint ihn zu enthalten, wenigstens verhielt sie sich beim Kochen anders als die übrige Masse des Korns. Monströse Bildungen finden sich hier selten, und die beobachteten Beispiele habe ich nur einmal gesehen; Fig. 48 hat eine monströs verlängerte Spitze, Fig. 42 wie 49 ist ein aus zwei zusammengesetztes, und Fig. 43 ein aus vier Körnern entstandenes Korn [1]). Bei Hedychium hirsutum hatte ich Gelegenheit zu beobachten, wie die Auflösung des Amylums beim Heranwachsen einer neuen Pflanze geschieht. Fig. 50,

1) Fig. 44 bis 49 sind nur um Raum zu sparen so klein gezeichnet worden; sie haben dieselbe Structur wie Fig. 40.

51, 52 und 53 Taf. II sind in diesem Zustande gezeichnete Körner, an denen man sieht, dafs auch hier, wie bei dem Stärkmehl der Kartoffel, die Auflösung von der Oberfläche aus geschieht, ohne dafs die Deutlichkeit der Schichten dadurch gestört wird.

Das Amylum anderer Pflanzen habe ich bis jetzt noch nicht untersucht; ich werde aber meine Beobachtungen fortsetzen, und wenn sie neue Resultate liefern, diese mitzutheilen nicht unterlassen.

Wenn man Amylum mit heifsem Wasser behandelt, so erleidet es merkwürdige Veränderungen, welche Raspail auch noch als Stützen seiner Ansicht aufführt; Raspail hat aber diesen höchst schwierig zu beobachtenden Procefs nur höchst unvollkommen studirt, und das Merkwürdigste dabei ganz übersehen. Durch Hülfe einer besonderen Methode gelang es mir, diese Veränderungen leichter verfolgen zu können, und durch Hülfe einiger chemischen Experimente sie einigermafsen wenigstens zu erklären; ich will sie daher jetzt umständlicher beschreiben. Die Methode, deren ich mich bedient habe, besteht in Folgendem: Zwischen zwei Glasplatten, deren Dicke nicht gröfser als der Abstand des Mikroskops vom Objective seyn darf, bringt man eine dünne Schicht Amylumkörner mit Wasser; das eine Ende dieser Vorrichtung hält man nun so auf den Rand des Cylinders einer Argand'schen Oellampe, dafs nur ein scharf begränzter Theil desselben von dem heifsen Luftstrome getroffen wird, und erhitzt dort das Wasser zwischen den Platten bis zum Kochen. Sobald dieser Punkt eintritt, bringt man die Platten schnell unter das Mikroskop, und sucht die Stelle auf, wo die langsam fortgeleitete Wärme eben anfängt auf das Korn zu wirken; man trifft diesen Punkt nach einiger Uebung sehr bald, und kann dann oft an einem Korne langsam den ganzen Verlauf der Veränderungen verfolgen. Aufserdem aber findet man an verschiedenen Stellen dieser Vorrichtung, je nach-

dem sie weiter oder näher der Wärmequelle waren, die Amylumkörner in den verschiedensten Zuständen, welche sich dann nicht weiter verändern, so daſs man mit Muſse alle Stadien der Einwirkung der Wärme beobachten kann.

Die erste Veränderung, welche das Stärkmehl der Kartoffel durch das heiſse Wasser erleidet, besteht darin, daſs sich in der Gegend des Kernes Risse im Korne bilden, ganz ähnlich denen, welche ich bei Tulipa Gesneriana fast in allen unveränderten Körnern fand; zu gleicher Zeit fängt nun der Kern an sich auszudehnen, und zwar nach dem Theile des Kornes hin, wo die Schichten am dünnsten sind und den geringsten Widerstand leisten. Fig. 19 Taf. I stellt dieses erste Stadium dar. Wahrscheinlich entsteht nun in der Richtung der Längenaxe des Korns ein gröſserer Riſs, welcher eine durch die dünnste Stelle der etwas breitgedrückten Körner ganz hindurchgehende Spalte bildet; diese Spalte wird aber beim Kochen mit Wasser bei ihrer Entstehung nicht sichtbar, weil im Momente ihrer Entstehung das heiſse Wasser auf die durch sie bloſsgelegten inneren Schichten einwirkt und sie zu einem viel gröſseren Volumen ausdehnt, so daſs die ganze Spalte damit ausgefüllt wird. Kocht man dagegen das Amylum in concentrirter Essigsäure, welche nur höchst wenig Wasser an das Amylum abgiebt, so kann man diese Spalte an jedem Korne deutlich sehen, und zwar bemerkt man beim Rollen der so behandelten Körner, daſs die Ursache des Entstehens der Spalte nach allen Richtungen gewirkt hat, und daſs der Ort, wo sie entsteht, jedesmal der ist, wo der Durchmesser des Kornes am geringsten ist [1]). Die Spalte bildet zuweilen eine gerade Linie, und dann entsteht beim weiteren Aufsaugen von Wasser ungefähr die durch Fig. 24 Taf. I dargestellte Form; gewöhnlich aber bildet

1) Ehe diese Spalte entsteht, erleidet der Kern der Körner ähnliche Veränderungen wie bei der Behandlung mit Aetzkali und Alkohol; ich komme darauf später zurück.

die Spalte ein Zickzack, und dann erhält man eine Form wie Fig. 20 oder 21 Taf. I. Die Eigenschaft der äufsersten Schicht, der Einwirkung des heifsen Wassers länger zu widerstehen, als die unter ihr liegenden Schichten, giebt nun in noch weiteren Stadien zu sonderbaren Figuren Veranlassung; aus jeder der durch die Spalte gebildeten Zacken, welche bei Fig. 20, 21 und 22 stets mit vieler Deutlichkeit zu erkennen sind, entsteht nämlich nun eine kugelförmige Auftreibung, an denen man zuweilen noch deutliche Spuren der Schichtung erkennen kann. Die Spalte, welche zuweilen schon in dem durch Fig. 20 dargestellten Zustande sich zu zeigen anfängt, ist nun deutlich hervorgetreten, das Ganze aber ist gewöhnlich so undeutlich und verworren, dafs man nur wenige Figuren herausfindet, an denen man, so wie an Fig. 23, den Verlauf der Veränderungen studiren kann. Alle diese Stadien treten vor dem Siedepunkt des Wassers ein; beim Siedepunkte aber verhält sich auch die äufserste Schicht der Körner den übrigen gleich, und dehnt sich dann ebenfalls so weit aus, dafs die kugelförmigen Auftreibungen verschwinden. Es entsteht dann zuweilen aus Fig. 23 die Fig. 25, doch ist es höchst selten, dafs man in diesem Zustande noch eine Schichtung erkennen kann; gewöhnlich dehnen sich die Körner dann so sehr aus und werden dabei so durchsichtig, dafs man sie nicht weiter beobachten und zeichnen kann.

Ich habe, um Raum zu sparen, alle Stadien in fast gleicher Gröfse dargestellt; man mufs sich aber Fig. 23 und 25 Taf. I von wenigstens doppelt so grofsem Durchmesser denken, als Fig. 19, so wie auch Fig. 20, 21 und 22 im Verhältnifs gröfser sind als Fig. 19.

Während des Verlaufes dieser Veränderungen löst sich von den aufgelockerten inneren Schichten eine Menge

sehr kleiner Flocken ab, welche sich ihrer Zartheit und Durchsichtigkeit wegen der Beobachtung entziehen; man könnte nicht unpassend dieses Verhalten des Amylums mit dem des Brotes gegen Wasser vergleichen. Von der Gegenwart dieser Flocken überzeugt man sich leicht, wenn man der Flüssigkeit, worin sie schwimmen, ein wenig Jodlösung zusetzt; sie können nicht erst durch das Jod entstanden seyn, denn man erhält keinen Niederschlag, sondern eine wahre blaue Auflösung, wenn man zu einer Auflösung von Amylum in bloſsem Wasser, die man auf Umwegen erhalten kann, Jodlösung hinzusetzt. Darauf beruht gewiſs zum Theil der Irrthum von der löslichen Substanz im Innern der Körner, denn jene Flokken sind leicht zu übersehen, und ohne starke Vergröſserungen würde man die ungefärbte Flüssigkeit, worin die blauen Flocken schwimmen, leicht für eine blaue Auflösung halten können. Wahrscheinlich hängt damit auch eine Erscheinung zusammen, welche ich noch erwähnen muſs; wenn nämlich die Körner nach der Einwirkung des heiſsen Wassers einige Zeit, vielleicht eine Viertelstunde, gelegen haben, scheinen sie in ihrem Inneren aus einem Conglomerate von kleinen Kugeln zu bestehen, welche entweder den ganzen inneren Raum einnehmen und noch von einigen erkennbaren Schichten umschlossen sind, wie Fig. 24 Taf I es darstellt, oder auch zwischen den Schichten sich zu befinden scheinen, wie bei Fig. 22; auch in dem durch Fig. 19 dargestellten Zustande kann man sie schon deutlich sehen. In den ersten Augenblicken nach der Einwirkung des Wassers sind sie gar nicht vorhanden, sondern sie zeigen sich erst nach einiger Zeit.

Dieſs ist Alles, was ich von dem höchst schwierigen Processe des Kochens des Kartoffelstärkmehls sagen kann; ich erkenne selbst, daſs der Gegenstand noch keineswegės erschöpft ist, aber die Schwierigkeiten bei der Beobtung sind, hauptsächlich der groſsen Durchsichtigkeit der

Körner wegen, sehr grofs. Die Anwendung des Jods hat mir fast in keinem Falle die Beobachtung erleichtert; im Gegentheile glaube ich, dafs sie leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann, von denen ich nur eine anführen will. Wenn man, um die oben erwähnten Flocken zu sehen, Jodlösung zu gekochtem Amylum bringt, so färben sich die Flocken schön blau, während die aufgequollenen Körner selbst nur eine weinrothe Färbung annehmen. Raspail hat diefs als einen Beweis für seine Ansicht angenommen; ich glaube aber, dafs diese Erscheinung sich dadurch vollkommen erklärt, dafs auch nicht gekochtes Amylum durch eine ganz geringe Menge Jod nur weinroth sich färbt. Um deutlich beobachten zu können, darf man der Flüssigkeit, worin das gekochte Amylum befindlich ist, nur eine sehr geringe Menge Jodlösung zusetzen; von dieser aber werden die feinen Flocken im Verhältnisse eben so viel aufnehmen, als die Oberfläche der gelatinösen Körner, und da dieser ein Theil des Jodes durch die unter ihr liegende ungefärbte Masse wieder entzogen wird, so mufs die hellere Färbung der Körner entstehen. Rollt man nun die gefärbten Körner, so kann man sie leicht für eine entleerte Haut halten, aber auch diefs erkennt man durch Zerdrücken derselben für eine Täuschung, man hat sich daher sehr vor solchen Täuschungen zu hüten.

Einfacher ist der Procefs des Kochens bei Hedychium flavescens. Die Einwirkung fängt hier bei der kleinen Spitze an, die den Kern zu enthalten scheint; diese dehnt sich zuerst ziemlich bedeutend aus und wird sehr durchsichtig, während noch die übrigen Schichten fast unverändert bleiben, so wie es durch Fig. 54 Taf. II dargestellt ist. Bald aber vergröfsern sich auch diese durch Aufsaugung von Wasser, und es entsteht Fig. 55; die Körner behalten dabei ihre flachgedrückte Form bei, und die Schichten dehnen sich so aus, dafs sie einen gröfseren Bogen beschreiben, wobei sich das Korn zuweilen

so dreht, wie Fig 56 Taf. II es darstellt. Wenn endlich das Wasser den Siedpunkt erreicht, werden die Bogen, welche die Schichten beschreiben, immer gröfser, und ihre Enden legen sich übereinander, wie bei Fig. 57; die durch Ausdehnung der kleinen Spitze entstandene Blase hat sich noch bedeutend vergröfsert, und befindet sich so zwischen den beiden übereinandergreifenden Lappen, dafs diese auseinandergedrängt werden. Deutlich kann man diefs nur sehen, wenn man das Korn umdreht; Fig. 58 stellt ein Korn dar, an dem man diesen Zustand sieht, das aber übrigens verdreht ist. Um die aus der Spitze entstandene Blase zu sehen, mufs man in allen diesen Fällen eine sehr schwache Beleuchtung anwenden, denn sie ist bedeutend durchsichtiger als der übrige Theil des Kornes; an diesem aber kann man stets noch deutliche Schichtung erkennen.

Bei den linsenförmigen Körnern des Amylums der Getreidearten kann man im natürlichen Zustande, wie ich schon erwähnt habe, keine Schichten bemerken; sobald dagegen heifses Wasser auf sie einzuwirken anfängt, werden sie sehr deutlich sichtbar, verschwinden aber in den späteren Stadien fast vollkommen wieder. Fig. 35 stellt ein Korn in dem Zustande, wo die Schichten am deutlichsten sind, von oben gesehen, dar; wenn man es aber von der Seite betrachtet, bemerkt man eine Spalte, und es scheint als ob das Korn aus zwei planconvexen Körnern zusammengesetzt sey, so wie es durch Fig. 36 dargestellt ist. In einigen Fällen gelang es mir, die beiden Platten durch vorsichtiges Drücken zwischen zwei Glasplatten ganz von einander zu trennen; jede derselben sieht, von oben gesehen, wie ein vollständiges Korn aus, und es scheint demnach wirklich, als seyen die Körner aus zweien zusammengesetzt. Dafs diese sonderbare Beschaffenheit nicht erst durch die Einwirkung der Wärme entstanden ist, sondern in der Structur der Körner be-

gründet ist, kann man aus dem Auflösungsprocesse beim Keimen mit Bestimmtheit ersehen.

Einen ganz ähnlichen Einflufs, als das heifse Wasser, üben Alkalien und Säuren schon kalt auf das Amylum aus.

Ammoniak ist kalt von gar keiner Wirkung auf das Amylum, selbst nicht das concentrirteste; beim Siedpunkte des letzteren dagegen, der bei +40° C. lag, fand eine Einwirkung statt, und ein grofser Theil der Körner hatte sich wie Fig. 19 und 20 oder die dazwischen liegenden Zustände gestaltet. Eine weniger concentrirte Ammoniakflüssigkeit, die bei +70° C. kochte, bildete beim Kochen mit Amylum einen vollkommenen Kleister.

Ungleich energischer als Ammoniak wirkt Aetzkali; schon eine sehr verdünnte wäfsrige Lösung bringt im kalten Zustande ganz ähnliche Erscheinungen hervor, als heifses Wasser, nur kann man sie weniger gut verfolgen. Ganz anders aber verhält sich eine concentrirte Lösung von Aetzkali in Alkohol, deren Kochpunkt ungefähr bei +100° C. liegt. Kocht man nämlich in dieser Lösung Amylum, so bekommen alle Körner das durch Fig. 27 Taf. I dargestellte Ansehen; es hat sich in ihrem Innern ein, der Form des Kornes einigermafsen entsprechender, dunkler Raum gebildet, der genau so erscheint, wie eine in Wasser befindliche Luftblase, und die Schichtung der Körner ist zwar noch zu sehen, aber bei weitem weniger deutlich als im natürlichen Zustande. Bringt man Wasser zu den so veränderten Körnern, so fängt das Aetzkali an, auf die Masse des Kornes einzuwirken, und während dieses nun begierig Wasser aufsaugt und sich nach allen Seiten ausdehnt, verschwindet eben so schnell der dunkle Raum vollkommen, indem er sich allmälig zusammenzieht, ohne dafs man irgenwo eine Gasart aus dem Korne entweichen sieht. Bei der ersten Quantität Amylum, welches ich auf diese Weise behandelt hatte,

bekam ich stets diese Resultate: ich verfuhr beim Hinzubringen von Wasser so, dafs ich die geistige Flüssigkeit mit dem veränderten Amylum auf eine Glasplatte brachte, und auf diese eine kleinere so auflegte, dafs die Amylumkörner zwischen den Platten sich befanden. Nun brachte ich einen Tropfen Wasser an den Rand der kleineren Glasplatte, und indem sich dieser allmälig mit der zwischen den Platten befindlichen Flüssigkeit mischte, konnte ich genau verfolgen, was mit dem dunkeln Raume vorging, und wenn auch eine Gasblase aus dem Korne herausgekommen wäre, hätte sie doch zwischen den Glasplatten bleiben müssen. Ich schlofs daher aus dem gänzlichen Verschwinden des dunkeln Raumes, dafs er ein luftleerer Raum sey, der so entstanden sey, dafs der Kern durch die hohe Temperatur der kochenden Kalilösung sich in Gasform verwandelt und dadurch die Schichten des Kornes näher aneinandergeprefst habe, dafs diese Gasart aber beim Erkalten sich wieder verdichtet habe, während die Masse des Kornes nicht Elasticität genug besafs, um ihren vorigen Raum wieder einnehmen zu können. Als ich aber den Versuch wiederholte, fand ich, dafs nicht immer das Verschwinden des dunkeln Raumes so schnell vor sich ging, und dafs er oft noch vorhanden war, nachdem schon das Korn den ganzen Verlauf der Veränderungen erlitten hatte; nicht selten sah ich auch dann bei der Einwirkung des Wassers den dunkeln Raum sich noch mehr oder weniger vergröfsern, und beim Rollen der Körner eine Luftblase daraus hervorkommen, und als ich den Versuch so anstellte, dafs ich von dem Amylum das Aetzkali durch langes Waschen mit Alkohol vollkommen entfernte, fand nach dem Hinzubringen von Wasser fast gar keine Absorption des dunkeln Raumes mehr statt. Aus diesen Umständen geht mit Bestimmtheit hervor, dafs der dunkle Raum eine Luftblase ist, welche sich im Innern des Kornes erzeugt hat. Die Eigenschaft, durch Aetzkali absorbirt zu werden, deutete

darauf hin, dafs die Gasart Kohlensäure sey, und dafür sprach auch noch die wieder anfangende Absorption der Gasblasen, wenn ich zu den in Aetzkali gekochten, mit Alkohol gewaschenen und nachher mit Wasser behandelten Körnern von Neuem Aetzkali hinzusetzte. Ich schrieb daher auch die geringe Absorption in dem eben erwähnten Versuche vor dem Hinzubringen von neuem Aetzkali einer kleinen Quantität von den Körnern zurückgehaltenem Aetzkali zu, welche sich nach dem Behandeln der Körner mit Wasser durch eine blaue Färbung des Lackmuspapiers zu erkennen gab, und hielt die Gasart für Kohlensäure; andere Versuche aber rechtfertigten auch diese Annahme nicht. Ich wollte nämlich untersuchen, ob blofs durch die erhöhte Temperatur beim Mangel von Wasser die Luftblase erzeugt würde, und kochte deshalb Amylum in absolutem Alkohol; dadurch aber erlitt es gar keine Veränderung. Um die Temperatur zu erhöhen löste ich möglichst viel Weinsteinsäure in dem Alkohol auf und kochte von Neuem, aber auch hierdurch wurde nur eine geringe Ausdehnung des Kernes der Körner bewirkt; als ich aber dieser Auflösung etwas Wasser zusetzte, erhielt ich die Körner nach dem Kochen ganz in dem durch Fig. 27 Taf. I dargestellten Zustande, und es fand beim Hinzubringen von vielem Wasser ebenfalls eine vollkommene, obgleich langsame Absorption statt. Ganz so, wie diese Auflösung der Weinsteinsäure in Alkohol, verhält sich Essigsäure; im concentrirtesten Zustande verändert sie das Amylum gar nicht, mit einem kleinen Zusatze von Wasser aber bringt sie ebenfalls die Luftbläschen hervor. Ich setzte nun auch zu blofsem absoluten Alkohol nach und nach kleine Quantitäten Wasser hinzu und kochte darin Amylum; jemehr Wasser ich hinzusetzte, desto mehr vergröfserte sich der Kern der Körner, und endlich traf ich einen Punkt, wo die Körner ebenfalls dem durch Fig. 27 dargestellten Korne sehr ähnlich waren, nur mit dem Unterschiede, dafs keine dunkle Luftblase darin vorhanden

war, sondern dafs jener Raum ein ganz anderes Ansehen und eine besondere Durchsichtigkeit besafs. Zu den so veränderten Körnern brachte ich nun eine Auflösung von Aetzkali und Alkohol, und diese brachte die interessante Erscheinung hervor, dafs sich plötzlich unter meinen Augen an der durchsichtigen Stelle im Innern jedes Kornes eine Luftblase erzeugte, welche ganz vollkommen dieselben Eigenschaften besafs, wie die durch Kochen mit Aetzkali oder mit Weinsteinsäure erhaltenen; setzte ich statt der Aetzkalilösung concentrirte Schwefelsäure hinzu, so zeigten die Kerne dasselbe Verhalten, blieben aber nur kurze Zeit in diesem Zustande, da die Schwefelsäure sie sehr schnell weiter veränderte. Die mit Aetzkali und Alkohol gekochten Körner werden durch tage- und wochenlanges Liegen in der Flüssigkeit eben so wenig verändert, wie die in ihnen enthaltenen Luftblasen; die durch Kochen mit Weinsteinsäure und Essigsäure erzeugten Luftblasen aber verschwinden nach mehreren Stunden, und die Körner haben dann dasselbe Ansehen bekommen, wie die mit wasserhaltigem Alkohol gekochten, denen sie auch darin gleichen, dafs concentrirte Schwefelsäure sowohl als auch Aetzkali die Luftblase in ihnen wieder hervorruft.

Aus diesen Versuchen geht demnach hervor, dafs der kleine Kern der Amylumkörner aus einer eigenthümlichen Substanz bestehen müsse, welche die Eigenschaft besitzt, durch erhöhte Temperatur bedeutend ausgedehnt zu werden, durch Einwirkung von Säuren und Alkalien aber eine permanente, absorbirbare Gasart zu bilden, wozu jedoch die Gegenwart von etwas Wasser eine nothwendige Bedingung zu seyn scheint. Ueber die chemische Beschaffenheit dieser Gasart kann ich nichts weiter sagen, als dafs sie sowohl von einer Auflösung von Aetzkali als auch von Weinsteinsäure, Essigsäure und Schwefelsäure vollkommen absorbirt wird.

Die Einwirkung der Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure auf das Amylum sowohl im concentrirten

Zustande, als auch wenn man im verdünnten Zustande Amylum längere Zeit damit kocht, ist bekannt und ich kann nichts Neues darüber hinzufügen. Wenn man aber diese Säuren verdünnt, und nun kalt auf Amylum einwirken läfst, so bringen sie zuerst fast dieselben Erscheinungen hervor, wie wäfsrige Aetzkalilösung oder wie heifses Wasser. Bleiben sie nun längere Zeit noch mit dem Amylum in Berührung, so lösen sie es, besonders wenn man die Flüssigkeit ein Wenig erwärmt, ganz unverändert auf; man kann die Auflösung filtriren, und wenn man dann Jodlösung hinzusetzt, so entsteht ein voluminöser, intensiv blauer Niederschlag. Durch dieses Verhalten wird nun vollkommen die Ansicht von Raspail widerlegt, dafs die Jodstärke keine chemische Verbindung sey, und man hat dadurch zugleich einen leichten Weg gewonnen, sich die Verbindung rein darzustellen. Man verfährt dabei am besten so, dafs man Kartoffelstärkmehl mit Wasser zu einem Kleister kocht, und nachdem dieser ziemlich erkaltet ist, so viel concentrirte Salzsäure nach und nach zusetzt, bis Alles aufgelöst ist; man kann noch etwas Wärme zur Beschleunigung der Auflösung anwenden, darf aber nicht stark erhitzen, weil sich sonst leicht das Amylum verändert. Diese Auflösung filtrirt man und präcipitirt nun durch Jod; man kann sich ohne Nachtheil einer Auflösung von Jod in Alkohol bedienen, da Alkohol zwar aus dieser Auflösung das Amylum fällt, aber nur erst, wenn man grofse Quantitäten davon zugesetzt hat. Den Niederschlag bringt man auf ein Filtrum, und läfst zuerst alle Flüssigkeit möglichst davon ablaufen, worauf man vorsichtig aussüfst. Die in Säure unlösliche Jodstärke ist löslich in reinem Wasser, und es löst sich schon im ersten Aussüfswasser ein Theil der Verbindung auf; diesen mufs man verloren gehen lassen, und überhaupt die durchgehende Flüssigkeit so lange weggiefsen, bis sie eine intensiv blaue Farbe hat. Nun läfst man wieder alle Flüssigkeit ablaufen, nimmt hierauf die feuchte Masse mit

einem Glasspatel vom Filter herunter, und läfst sie auf einem Uhrglase unter einer Glocke über Schwefelsäure so lange trocknen, bis sie leicht zerreiblich geworden ist. Die zuletzt durchgelaufene Flüssigkeit kann man an der Luft oder über Schwefelsäure, nicht aber durch Wärme, verdampfen, und auch aus ihr noch eine Quaniität Jodstärke darstellen. Die so gewonnene Jodstärke ist ziemlich rein und enthält nur noch unbedeutende Spuren von Salzsäure; sie bildet eine gummiartige, schwarzblaue, sehr glänzende Masse, welche im trocknen Zustande leicht zerreiblich ist, diese Eigenschaft aber bald durch Anziehen von etwas Feuchtigkeit verliert. In kaltem Wasser löst sie sich durch Schütteln ziemlich leicht und vollkommen mit schön blauer Farbe auf; erhitzt man aber diese Auflösung, so verliert sie ihre blaue Farbe, und nimmt eine ganz schwach gelbliche an, welche sich jedoch beim Erkalten schnell wieder in die blaue Farbe umändert [1]). Diese Entfärbung tritt entweder schon weit vor dem Kochpunkte ein, und zwar wenn nicht viel Jodstärke in der Flüssigkeit gelöst ist, oder man mufs einige Zeit kochen, wenn nämlich die Lösung concentrirter ist. Beim Kochen einer solchen concentrirten Lösung bemerkt man deutlich violette Dämpfe, und wenn man alle übergehenden Dämpfe durch ein Glasrohr in eine Auflösung von Amylum leitet, so färbt sich diese durch das übergehende Jod intensiv blau; beim Erhitzen einer verdünnten Lösung kann man zwar keine violetten Dämpfe wahrnehmen, aber durch den Geruch entdeckt man sogleich freies Jod in der entfärbten Flüssigkeit, und die Intensität der blauen Farbe der Flüssigkeit wird nach jedem Erhitzen

1) Es ist mir nicht unbekannt, dafs vor einiger Zeit in den Nachrichten der Pariser Academie von einem anderen Chemiker eine vorläufige Anzeige von diesem Experimente gemacht worden ist; zu meiner Rechtfertigung führe ich nur an, dafs ich schon einige Monate vor dieser Anzeige dem Hrn. Prof. Mitscherlich diesen Versuch gezeigt habe.

in dem Grade geringer, als man längere oder kürzere Zeit erhitzt, und also mehr oder weniger Jod ausgetrieben hat. Setzt man das Kochen lange genug fort, so kommt man endlich auf einen Punkt, wo auch beim Erkalten die Flüssigkeit vollkommen farblos bleibt; Jodwasserstoffsäure konnte ich dann nicht in ihr entdecken, daſs aber das Amylum darin noch unverändert ist, erkennt man sogleich durch Zusatz von Jod. Es wird also beim Erhitzen der Auflösung von Jodstärke Jod frei, und verflüchtigt sich, indem die Verwandtschaft zwischen Jod und Amylum durch die Wärme aufgehoben wird; es wirkt aber bei dieser Zerlegung auch noch die Auflöslichkeit des Jods in Wasser mit, und daher kommt es, daſs bei einer concentrirten Lösung von Jodstärke das Verschwinden der blauen Farbe länger dauert, als bei einer verdünnten. Es zerlegt sich nämlich beim Kochen nur so viel Jodstärke, als der Menge Jod entspricht, welche in der Flüssigkeit sich auflösen kann, und wenn die Flüssigkeit mehr, als dieſs beträgt, von der Verbindung aufgelöst enthält, so muſs erst von dem freigewordenen, in der Flüssigkeit gelösten Jod mit den Wasserdämpfen fortgeführt werden, ehe eine neue Menge der Verbindung zerlegt werden kann. Wenn diese Erklärung richtig ist, so müſste auch eine concentrirtere Auflösung schneller sich entfärben, wenn man statt des Wassers eine Flüssigkeit nimmt, welche mehr Jod, als dieses auflösen kann, enthält, und dieſs erreicht man auch in der That durch einen geringen Zusatz von Alkohol, der aber nicht so groſs seyn darf, daſs sich Jodstärke ausscheidet; man erhält aber dann nach dem Verschwinden der blauen Farbe eine im Verhältnisse der Concentration der Auflösung dunkler gelb gefärbte Flüssigkeit.

Setzt man vorsichtig eine gröſsere Menge Alkohol zu der kalten, blauen Auflösung der Jodstärke, so kann man sie daraus vollkommen und mit unveränderter Farbe niederschlagen; eine zu groſse Menge Alkohol aber zer-

setzt die Verbindung, es wird Jod aufgelöst, und Amylum, das aber eine schwach weinrothe Farbe hat, schlägt sich nieder. Auch der Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure bewirkt in der blauen Auflösung eine vollkommene Ausscheidung der unveränderten Jodstärke, nur ist der Niederschlag gewöhnlich so fein, dafs man ihn anfangs nur unter dem Mikroskope erkennt, und längere Zeit zu seinem Absetzen erforderlich ist.

Aus diesen Versuchen, welche zunächst unumstöfslich beweisen, dafs die Jodstärke eine wahre chemische Verbindung ist, folgt auch noch mit Bestimmtheit, dafs in dieser Verbindung Jod und Amylum im unveränderten Zustande mit einander verbunden sind, und dafs keine Zersetzung bei der Verbindung geschieht; es gehört demnach die Jodstärke zu den Ausnahmen von dem Gesetze, dafs nur zusammengesetzte Körper mit zusammengesetzten sich verbinden.

Eben so wie Jod geht auch Brom eine Verbindung mit dem Amylum ein, die sich durch eine orangegelbe Farbe auszeichnet; man erhält sie, wenn man eine Auflösung von Amylum in Salzsäure mit einer Auflösung von Brom präcipitirt. Die Bromstärke zersetzt sich aber ungleich leichter, als die Jodstärke, und läfst sich im trocknen Zustande nicht darstellen, denn schon bei der gewöhnlichen Temperatur überwiegt die grofse Flüchtigkeit des Broms die Verwandtschaft desselben zum Amylum; selbst der noch in der sauren Flüssigkeit befindliche Niederschlag fängt nach einiger Zeit an sich zu entfärben, indem zuerst die oberste Schicht und dann allmälig die ganze Masse eine weifse Farbe annimmt. Bei der wäfsrigen Auflösung der Verbindung findet ebenfalls beim Erhitzen eine Farbenveränderung statt; allein die Flüssigkeit nimmt nur ein helleres Gelb an, und der gröfste Theil des Broms geht dabei fort, so dafs nach dem Erkalten die Farbe um Vieles heller erscheint, als vor dem Erhitzen.

Mit Chlor scheint das Stärkmehl keine Verbindung bilden zu können; ich erhielt weder einen Niederschlag, wenn ich Chlorgas durch eine saure Amylumlösnng leitete, noch auch wenn ich einer Auflösung von Amylum in Salzsäure eine Auflösung von chlorigsaurem Kalk zusetzte.

Die Auflösung des Amylums in Schwefelsäure scheint mehr mechanisch zu geschehen, als auf einer chemischen Verwandtschaft zu beruhen: ich habe mich wenigstens bemüht, die von Saussure beschriebene Verbindung von Schwefelsäure mit Amylum zu erhalten, und alle Versuche, welche ich in der Voraussetzung anstellte, dafs vielleicht das Amylum mit der Schwefelsäure eine der Schwefelweinsäure analoge Verbindung eingehe, haben zu keinem Resultate geführt. Eben so wenig konnte ich Verbindungen mit anderen Säuren erhalten; im Verlaufe dieser Versuche aber wurde ich noch auf eine eigenthümliche Einwirkung der Essigsäure auf das Amylum aufmerksam, welche ich hier noch erwähnen mufs. Kocht man nämlich Amylum in einer Mischung von ungefähr gleichen Theilen der concentrirtesten Essigsäure mit Wasser, so bekommen alle Körner das durch Fig. 26 Taf. I dargestellte Ansehen; sie erscheinen mit einer Menge kleiner, ein wenig gekrümmter, auf beiden Seiten zugespitzter Nadeln besetzt, davon auch viele in der Flüssigkeit herumschwimmen, und deren Zahl sich noch bedeutend vermehrt, wenn man die Säure mit den Körnern noch einen oder einige Tage stehen läfst. Durch Jod färben sich diese Nadeln noch schwärzer als vorher, und in diesem Zustande lassen sie sich genauer untersuchen und erkennen. Wenn man nämlich einen Tropfen der Flüssigkeit, worin sie schwimmen, zwischen zwei Glasplatten bringt, und nun, nachdem man etwas Jodlösung zugesetzt hat, unter dem Mikroskope eine langsame Strömung in der Flüssigkeit hervorbringt, so sieht man, dafs die kleinen Nadeln beim Umdrehen als runde, schwach blau

gefärbte Platten erscheinen, welche ganz so wie Uhrgläser vertieft sind, dafs sie aber wieder als Nadeln erscheinen, sobald man sie von der Seite betrachtet. Ganz dieselben Erscheinungen, die sich hiebei zeigen, kann man im Grofsen mit einem gefärbten Uhrglase hervorbringen, das man in Wasser legt, und in verschiedene Stellungen bringt, und man kann daher über die wahre Natur dieser scheinbaren Nadeln nicht mehr in Zweifel seyn. Die Essigsäure, in der das Amylum unlöslich ist, hat demnach die Wirkung des Wassers so modificirt, dafs zwar die Körner auf die oben beschriebene Art zerspalten, ihre Schichten aber nur aufgelockert worden sind, und nur so viel Wasser aufgesogen haben, um sich von einander loslösen zu können; warum die Platten aber so klein erscheinen, weifs ich nicht zu erklären. Damit das Experiment recht gut gelinge, kommt es sehr darauf an, die richtige Concentration der Essigsäure zu treffen, denn sowohl zu starke als zu schwache Essigsäure bringt diesen Zustand weniger schön oder gar nicht hervor.

Ganz so, wie sich das Amylum aufserhalb der Zellen beim Kochen verändert, geschieht diefs auch in den Zellen beim Kochen der Kartoffeln; es kommen aber hier noch einige interessante Erscheinungen hinzu, welche ich näher beschreiben will. Die ganze Kartoffel besteht aus grofsen Zellen, deren jede ungefähr 10 bis 20 gröfsere und kleinere Amylumkörner einschliefst, welche in einer Flüssigkeit liegen, die eine Menge vegetabilisches Eiweifs aufgelöst enthält; mit dieser Flüssigkeit sind auch die kleinen, hier und da zwischen den Zellen befindlichen Räume, die sogenannten Intercellulargänge, erfüllt. Beim Kochen der Kartoffeln lösen sich nun die Zellen, deren Wände im natürlichen Zustande an einander gewachsen sind, von einander, und erscheinen als frei liegende, rundliche Kugeln; zu gleicher Zeit haben die Amylumkörner alle in den Zellen befindliche Flüssigkeit aufgesogen, und nehmen nun den ganzen Raum der Zelle ein. Da aber das

im Zellensafte gelöste vegetabilische Eiweifs ungefähr bei derselben Temperatur gerinnt, wo das Wasser anfängt auf das Amylum einzuwirken, so kann das Eiweifs nicht mit aufgesogen werden; es wird aber von den sich ausdehnenden Amylumkörnern auf den möglichst kleinsten Raum zusammengedrängt, und so bekommen die Zellen der gekochten Kartoffeln das durch Fig. 28 Taf. I dargestellte Ansehen [1]). Das geronnene Eiweifs erscheint als unregelmäfsige Fäden, welche zwischen den aufgequollenen Körnern liegen, und dem ganzen Inhalte der Zelle das Ansehen geben, als seyen darin wieder kleinere Zellen entstanden. Ich beobachtete gewöhnlich drei verschiedene Lagen solcher Eiweifsfäden in verschiedener Höhe; die oberste derselben ist durch fortlaufende Linien, die mittlere durch unterbrochene Striche und die unterste durch Punkte angezeigt. Nicht immer erhält man die Fäden so regelmäfsig und zusammenhängend, wie ich sie gezeichnet habe; diefs findet nur statt, wenn die Trennung der Zellen recht vollkommen geschehen und auch alle zwischen ihnen befindliche Flüssigkeit aufgesogen worden ist, ein Zustand, in welchem wir die gekochten Kartoffeln *mehlig* nennen. Ist dagegen die Trennung nur unvollkommen erfolgt, und noch Flüssigkeit zwischen den Zellen vorhanden, ein Zustand den wir *schlieffig* oder *wäfsrig* nennen, so bildet das geronnene Eiweifs mehr unzusammenhängende Blättchen.

Die Aehnlichkeit, welche das Innere der eben beschriebenen Zellen mit einem wirklichen Zellengewebe zeigt, drängte mir die Vermuthung auf, ob nicht die wirklichen Zellen auf eine ähnliche Weise entständen, und ob es nicht vielleicht zu ihrer Bildung nur eines Ausscheidungsmittels für die im Zellensafte entweder schon gelöst enthaltene oder auch durch das Ausscheidungsmit-

1) Auch diese Figur ist im Verhältnifs zu den übrigen viel kleiner gezeichnet; man mufs sich jede der scheinbaren Zellen im Innern ungefähr so grofs wie Fig. 20 oder 21 Taf. I denken.

tel selbst sich erst erzeugende Zellensubstanz bedürfe. Da wir über die Bildung der Zellen noch gar nichts wissen, wage ich es nur, diese Vermuthung als eine Hypothese auszusprechen, in der Hoffnung, dafs sie vielleicht zu weiteren Nachforschungen über diesen Gegenstand anrege.

XII. *Ueber die Veränderungen, welche Stärkmehl und Gummi durch Säuren erleiden; von HH. Biot und Persoz.*

(*Ann. de chim. et de physique*, *T. LII p.* 72.)

Nachdem der Eine von uns [1]) in den Erscheinungen der Circularpolarisation ein empfindliches Mittel aufgefunden, den Molecularzustand gewisser Körper zu erkennen, war es interessant dasselbe auch auf chemische Reactionen anzuwenden, wo die in Versuch genommene Substanz allmälige Veränderungen erleidet, da zu hoffen stand, dafs sich der Verlauf derselben würde beobachten lassen. Dazu ist offenbar nur erforderlich, dafs eine solche Substanz, bevor man chemische Agentien auf sie wirken läfst, schon ein Drehvermögen (d. h. das Vermögen die Polarisationsebene des durchgehenden polarisirten Lichts zu drehen. *P.*) besitzt, und dafs sie dasselbe bei ihren späteren Umwandlungen behält, nur in der Stärke und Richtung ändert. Diese Umstände finden sich verwirklicht bei der Reihe von Umwandlungen, welche Stärkmehl und arabisches Gummi unter anhaltender Einwirkung verdünnter Säuren erleiden.

1) Hr. Biot nämlich, dessen Aufsatz über das polarisirte Licht, als Unterscheidungsmittel für Rohr- und Traubenzucker, bereits im Bd. XXVIII S. 165 mitgetheilt wurde. Es ist daselbst auch von mir hinzugefügt, wie, nach Fresnel, diese Drehungen der Polarisationsebene erklärt werden. *P.*

1834. ANNALEN №. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXII.

Die mikroskopisch-anatomische Untersuchung der Kartoffelstärke von Hrn. Raspail hat bewiesen, dafs die Theilchen derselben nicht aus gestaltlosen Staubkörnern bestehen, wie etwa zerriebene unorganische Substanzen, sondern aus eiförmigen durchsichtigen Körpern, welche, innerhalb einer in Wasser unlöslichen rindenartigen Hülle, eine gummiähnliche Substanz einschliefsen [1]). Welche allmäligen oder plötzlichen Umwandlungen erleidet nun diefs organische System, wenn es durch verdünnte Säuren in Zucker übergeführt wird? Diefs war es, was wir mittelst der Circularpolarisation zu untersuchen uns vorgenommen haben. Unter den von uns angestellten Versuchen führen wir nur den folgenden an, da er eine Idee von allen übrigen liefert.

Wir nahmen 500 Grm. Kartoffelstärke, 120 Grm. käuflicher Schwefelsäure und 1390 Grm. destillirten Wassers. Nachdem wir die Säure hinreichend mit Wasser verdünnt hatten, um die Heftigkeit ihrer Wirkung zu verhüten, erhitzten wir sie bis zum Sieden, und schütteten nach und nach das mit dem Rest des Wassers angerührte Satzmehl hinein. Da hiedurch das Gemenge erkaltet worden, so erhitzten wir es allmälig, bis ein hineingehängtes Thermometer 85° C. zeigte. Bei diesem Punkt theilten wir es in drei Portionen, *A*, *B*, *C*. Die erste *A* liefsen wir erkalten; da sie aber dabei zu einer Gallerte gestand, waren wir genöthigt, sie abermals bis 90° C. zu erhitzen; *B* wurde bis 95° erhitzt und *C* bis 100°, wo die Flüssigkeit zu kochen anfing und daher sogleich vom Feuer abgenommen ward. Alle drei Portionen wurden, nach-

1) Wiewohl diese Beobachtungen durch die sorgfältige Arbeit des Hrn. Dr. Fritzsche widerlegt werden, sie auch, genau betrachtet, in vorliegender Untersuchung der HH. Biot und Persoz keine Stütze finden, so ist die letztere doch aufserdem lehrreich genug, um nicht in den Annalen fehlen zu dürfen. *P.*

dem sie sich bis etwa 22° C. abgekühlt hatten, filtrirt; sie liefen wasserhell durch und wurden nun im polarisirten Licht untersucht. Alle drei zeigten lebhafte Farben, und, durch ein rothes Glas betrachtet, eine bedeutende Drehung der Polarisationsebene, deren Werthe man weiterhin findet. Nachdem die Portion *C*, welche bei 100° C. gesiedet hatte, untersucht worden, wurde ein gemessener Theil derselben zwei Stunden lang unter Zusatz von hinreichendem Wasser gesiedet, dann wieder auf das anfängliche Volum gebracht, filtrirt und auf sein Drehvermögen geprüft. Diesen Theil nennen wir *D*.

Folgendes sind nun die Resultate:

Beschaffenheit der Flüssigkeiten.	Farbe derselben im 152 Millimeter langen Rohr.	Drehung nach der Rechten in 100theilig. Graden, durch ein rothes Glas beobachtet.
A. Anfangs bis 85° erhitzt, beim Erkalten gestehend, wieder bis 90° erhitzt flüssig bleibend	Weifs, schwach grünlich	+66°,083
B. Bis 95° erhitzt	Wie *A*	+62 ,250
C. Bis 100° erhitzt	Wie *A*	+41 ,389
D. Theil von *C* zwei Stunden lang gekocht, darauf auf das anfängliche Volum zurückgebracht	Dunkelroth	+25 ,750
E. Theil von *D*, sehr lange, bei constant erhaltenem Volum gekocht	Eben so	Eben so.

Die beiden ersten Drehungen 66°,083 und 62°,250 bieten nur einen Unterschied von $\frac{1}{16}$ dar, welcher, wenn er nicht zufällig ist, wie wir Ursache haben zu glauben, von der ungleichen Dauer der Filtration durch mehr oder weniger dichte Filter herrühren kann. Allein dieser Unterschied verschwindet ganz gegen die plötzliche Verringerung der Drehung bei den Portionen *C*, *D* und *E*.

Hiemit stimmen auch die chemischen Proben. Als von jeder der drei Flüssigkeiten *A*, *B*, *C* 72,5 C.C. ge-

nommen, in gleich grofse Gefäfse gebracht und mit gleich viel Alkohol versetzt wurden, gaben *A* und *B* bedeutend viel eines weifsen pulverförmigen Niederschlags, während *C* sich sehr wenig trübte. Die aus *A* und *B* erhaltenen Niederschläge wurden durch Abgiefsen gesammelt, mehrmals mit gleich viel kaltem Alkohol gewaschen, in tarirten Schalen, auf einem Sandbade, in einer Temperatur von 35° bis 40° C. neben einander getrocknet und dann gewägt. Sie wogen gleich viel. Die Flüssigkeit *C*, wie die vorhergehenden mit Alkohol behandelt, gab nicht so viel Niederschlag, dafs er gesammelt und gewägt werden konnte.

Aus diesem Versuche folgt also, dafs es bei den genannten Verhältnissen von Wasser, Säure und Stärkmehl eine zwischen 90° und 96° C. liegende Temperaturgränze giebt, wo das Drehvermögen am gröfsten ist. Oberhalb dieses Punkts, zwischen 96 und 110° erleidet diese Drehung eine plötzliche und sehr beträchtliche Verringerung. Längeres Kochen schwächt sie noch mehr, wie man an *D* sieht. Hierauf bleibt sie von gleicher Stärke, wie lange man auch das Kochen fortsetzt, sobald man nur, damit die Säure keine beträchtliche Concentration erleide, das verdampfte Wasser durch neues ersetzt, und zuletzt, vor Beobachtung der Drehung, die Flüssigkeit auf ihr anfängliches Volum zurückführt. Diese Beständigkeit zeigte sich uns bei mehren Versuchen, wo analoge Portionen, wie *D*, einen ganzen Tag lang fortgesetzt wurden.

Der eben beschriebene Versuch wurde mit solchen Verhältnissen von Wasser, Säure und Stärkmehl angestellt, wie sie sich durch frühere Versuche von Hrn. Persoz als die günstigsten zur raschen Umwandlung des Stärkmehls in zuckrige Substanz ergeben hatten. Um indefs unsere Ideen über die plötzliche Schwächung der Drehung zu befestigen, glaubten wir die Versuche mit stärkerem und schwächerem Zusatz von Säuren wiederholen zu müssen, um zu erfahren, ob sich dabei ähnliche plötz-

liche Schwächungen bei anderen, wenngleich auch festen Temperaturen zeigen würden. Und diefs war wirklich der Fall. Bei stärkeren Verhältnissen von Säuren trat der bleibend flüssige Zustand früher ein, begleitet selbst von einem starken Drehvermögen. Diefs Vermögen nahm darauf rasch ab, wenn die Flüssigkeit bis zu einer gewissen, weit unter dem Siedpunkt liegenden Temperatur erhitzt wurde. Bei fernerer Steigerung der Temperatur trat eine zweite plötzliche Schwächung ein, analog der von *D* in der vorhergehenden Tafel. Von da ab bewirkte fortgesetztes Sieden bei constantem Volum keine weitere Veränderung. Die durchlaufenen Phasen waren denen beim vorherigen Versuche gleich, aber rascher, und sie entsprachen anderen Wärmegraden. War dagegen die Säure sehr verdünnt, geschahen sie langsamer und begannen später, und das Sieden bei constantem Volum mufste eine Stunde lang forgesetzt werden, ehe die zweite plötzliche Schwächung der Drehung eintrat.

Nachdem diese Erscheinungen festgestellt waren, suchten wir die im Laufe derselben entwickelten oder gebildeten Producte abzuscheiden, um ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften kennen zu lernen.

Diese Producte zerfallen naturgemäfs in drei Klassen: in die, welche sich in dem Gemenge von Stärkmehl und Säure vor dessen Eintritt in den bleibend flüssigen Zustand bilden; in die, welche, nach Eintritt dieses Zustandes, auf dem Filtrum bleiben, und endlich in die lösliche, das Drehvermögen besitzende Substanz, welche, nachdem sie durch's Filtrum gegangen ist, durch Wirkung der Wärme und der Säure die von der plötzlichen Schwächung der Drehung angezeigte Aenderung ihres Molecularzustandes erleidet.

Um die erste Periode zu studiren, wiederholten wir genau die auf S. 161 beschriebenen Versuche, und nachdem das Stärkmehl mit der verdünnten Säure gemengt worden war, was die Temperatur auf 55° herabbrachte,

nahmen wir bei jeder Wärmezunahme von fünf Grad eine kleine Portion von dem Gemenge ab, liefsen sie erkalten und beobachteten sie darauf unter dem Mikroskop. Die fortschreitende Wirkung der Säure zeigte sich uns wie folgt. Bei 55° C., dem Punkt der Mengung: vollständiges Zerreifsen einer kleinen Zahl Stärkmehlkörner, unvollständiges in der Masse; eine geringe Portion geplatzter und abgeplatteter Körner, das Uebrige im natürlichen Zustand oder unvollkommen entleert. Bei 60° C. dieselben Erscheinungen; bei 75° erlangte die Flüssigkeit die Eigenschaft, beim Erkalten zu einer Gallerte zu gestehen. Diese Gallerte ist ein Gemenge von entleerten Tegumenten, halb leeren oder noch unverletzten Stärkmehlkörnern, verbreitet in einer weifsen pulverförmigen Substanz, ähnlich einer Abänderung, welche die lösliche Substanz erleidet, wenn sie im kalten Wasser verweilt, wie wir später Gelegenheit haben werden zu bemerken. Bei 90° erhält die Flüssigkeit die Eigenschaft, beim Erkalten flüssig zu bleiben. Fast alle Körner sind geplatzt und beinahe vollständig. Kein pulverförmiger Niederschlag ist mehr unter ihnen zu bemerken. Darüber hinaus, bei 92°,5 und 100° C. zerfällt die Flüssigkeit, wenn man sie filtrirt, in zwei Theile; die durchgehende Portion ist klar, auch unter dem Mikroskop betrachtet; höchstens erblickt man hie und da einige zerstreute Ueberreste von Tegumenten, die entweder durch die Poren des Filtrums gingen oder durch Zufall hineinkamen; ihre Menge ist aber sehr gering. Betrachtet man dagegen die auf dem Filtrum gebliebenen Substanzen, im kalten, aber noch feuchten Zustande, so findet man, dafs diese, einem Kleister ähnlich sehende Masse, aus zerrissenen Tegumenten besteht, die mittelst Portionen von der löslichen, und durch das Erkalten in den Zustand der Unlöslichkeit versetzten Substanz zusammengeklebt sind. Und so ist wirklich, nach Raspail's Beobachtungen, der Kleister beschaffen; alle physikalischen Umänderungen, welche un-

sere Rückstände darboten, stimmen hiemit überein. Ueberläfst man diese Rückstände dem freiwilligen Eintrocknen, so ziehen sie sich zu durchscheinenden Klümpchen zusammen, und wenn man sie mit Alkohol wäscht, wodurch blofs die etwa anhängende lösliche Substanz entfernt wird, so erscheinen sie in Gestalt von Membranen, welche in lauwarmen Wasser aufschwellen, mit Kali zu einer Gallerte gestehen und sich durch Jod stark färben. Nach der Waschung mit Alkohol haben sie ganz das Ansehen von Horn. Allein in diesem Zustande enthalten sie noch eine bedeutende Portion von der löslichen Substanz, welche man durch langes Sieden mit destillirtem Wasser fortnehmen kann, und sich durch das grofse Drehvermögen, das sie dieser Flüssigkeit ertheilt, zu erkennen giebt. Wiederholt man diese Operation, so gelangt man endlich zu einem Punkt, wo mehrstündiges Sieden den Rückständen fast keine lösliche Substanz mehr entzieht, was man daran erkennt, dafs das Wasser alsdann keine merkliche Drehkraft mehr erlangt und nicht mehr vom Alkohol gefällt wird. Gesammelt und getrocknet erscheinen sie dann in Gestalt hornähnlicher Krümchen, ganz dem wasserhaltigen Eiweifs ähnlich, das getrocknet worden ist. Diefs ist aber noch nicht der letzte Zustand, auf welchen man sie zurückführen kann. Denn kocht man sie eine beträchtliche Zeit, wie es Hr. Raspail und wir nach ihm gethan, so werden sie endlich vollständig zu ungemein zarten Kügelchen, deren anscheinend gleichmäfsiges Gefüge in der That aus einer Unzahl ähnlicher neben einander liegender Kügelchen gebildet wird. Und vielleicht ist das Geflechte des Zellgewebes nichts anderes, was begreiflich macht, wie die blofse Entwicklung dieser Elementarkügelchen alleinig durch Veränderung ihrer Lage und Gröfse alle Gattungen von Gefäfsen bilden könnte.

Geht man von dem Kleister zu der filtrirten klaren Flüssigkeit über, bringt einen Tropfen derselben unter

das Mikroskop, so gewahrt man fast keine häutigen Tegumente, wenigstens nicht, wenn das Filtrirpapier fein ist und man durch vorheriges Anfeuchten desselben seine Poren verengt hat. Die in dieser Flüssigkeit enthaltene Substanz ist also zwar noch organisch, aber nicht mehr organisirt, und man braucht sie demnach nur von der sauren Flüssigkeit abzuscheiden, um sie rein zu erhalten. Das beste Mittel dazu schien uns die Fällung durch Alkohol zu seyn. Sie läfst sich dann sehr leicht durch Abgiefsen der wäfsrigen Flüssigkeit isoliren, und sie stellt alsdann eine weifse gallertartige Masse dar, die einigermafsen Seiden- und Perlmutterglanz hat wie fasriger Gyps. Wiederholt man aber das Waschen und Abgiefsen mit kaltem Alkohol, anfangs in der Kälte, darauf in der Wärme, so lange bis ihr alle merkliche Spur von freier Säure entzogen ist, so ändert sich dieses Ansehen; der Rückstand ist ein weifses, unfühlbares, unzusammenhängendes Pulver, welches, nachdem es durch Legen in Sonnenschein oder auf einen Ofen unter einer Glocke neben Aetzkalk, seines Alkohols beraubt worden, zu festen, farblosen, durchsichtigen, wasserhellen Plättchen gesteht, wenigstens wenn die Schicht der Flüssigkeit so dünn war, dafs ungeachtet der geringen Temperaturerhöhung die Verdampfung und Trocknung rasch geschah. Denn sobald, vermöge der Dicke dieser Schicht, die Verdampfung und Trocknung langsam geschieht, erhält man nur durchscheinende oder gar völlig undurchsichtige Platten, sey es, dafs dann die Substanz, ehe sie trocknet, von selbst die theilweise Umänderung erleidet, welche, wie wir weiterhin erwähnen werden, sich mit der Zeit in ihren Lösungen einstellt, oder dafs die Trocknung, wenn sie rascher an der Oberfläche als im Innern geschieht, eine gewisse Menge Alkohol und Wasser einschliefst, welche die Durchsichtigkeit trübt.

Wenn die so erhaltene Substanz durch hinlängliches Waschen mit kaltem und warmem Alkohol von jeder Spur

freier Säure befreit worden ist, und man sie vollkommen rein und klar erhalten hat, so löst sie sich vollkommen und mit ungemeiner Leichtigkeit in destillirtem Wasser. Diefs giebt ein Mittel zu beweisen, dafs diese Substanz es war, welche der sauren Flüssigkeit die grofse Drehkraft gab. Denn diese Kraft findet sich in ihrer ganzen Stärke bei den festen und durchsichtigen Platten dieser Substanz, und eben so auch in dem Wasser, worin man sie gelöst hat.

Stellt man diesen Versuch mit gewogenen Quantitäten von Substanz und Wasser an, so findet man, dafs ihre Drehkraft gröfser ist als die des Rohrzuckers, in dem Verhältnifs 200 : 84, und zwar, man mag das Stärkmehl mit kalter oder heifser, starker oder schwacher Säure ausgezogen, oder Kali statt der Säure zum Zerreifsen der Stärkmehlkörner angewandt haben. Selbst durch Erhitzen des Stärkmels mit blofsem Wasser, wodurch die Körner auch zerplatzen, kann man, wie Hr. Raspail gezeigt hat, die Substanz ausziehen; doch mufs die Erwärmung länger fortgesetzt werden, wenn die Ausziehung vollständig seyn soll; auch mufs man gröfsere Mengen Wasser anwenden, damit nicht die unverletzten Körner durch die aus den zerplatzten, ausgeflossene, gummiähnliche Substanz zu Klümpchen zusammenbacken. Allein ungeachtet dieser mechanischen, von der Ausziehungsweise abhängigen Unterschiede, ist die innere Substanz stets dieselbe; sie läfst sich ganz frei von den zu ihrer Abscheidung angewandten chemischen Agentien erhalten. Diefs haben wir durch unzweifelhafte chemische Proben festgestellt. Auf diesen Zustand der völligen Reinheit gebracht nennen wir sie *Dextrin*, um damit ihr specielles Kennzeichen, die starke Drehkraft nach der Rechten hin, anzudeuten. Keine andere bisher bekannte organische Substanz lenkt die Polarisationsebenen der Lichtstrahlen so stark ab.

In diesem Zustande ist das Dextrin vollkommen zer-

setzbar durch das Feuer, und zerlegt sich dabei in Wasser, Kohlensäure und Wasserstoff. Stickstoff haben wir nicht darin gefunden. Es ist löslich in kaltem Wasser, noch mehr in warmen. In beiden Fällen ist die Lösung vollkommen neutral gegen Probepapiere, und sie wird von Alkohol und von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Durch eine wäfsrige Jodlösung wird sie weinroth gefärbt. Mit Bierhefe versetzt, geräth sie in die geistige Gährung, und durch Säuren wird sie in einen zuckrigen Syrup verwandelt. Durch den Uebergang in diesen Syrup entsteht die plötzliche Schwächung der Drehkraft, welche bei verlängerter Einwirkung von Säure und Wasser eintritt. Und in der That, wenn, bei dem zuvor ausführlich beschriebenen Versuch, die Säure einmal in's Sieden gekommen und zehn Minuten lang darin erhalten worden, ist der Zucker fertig. Denn nimmt man alsdann eine Portion der Flüssigkeit ab, sättigt sie mit Kreide, filtrirt und dampft sie ein, so gesteht sie zu einer körnigen Masse, im Aeufseren dem Stärkmehlzucker ähnlich. Weil nun der Stärkezucker in dem Verhältnifs 3 : 10 ein geringeres Drehvermögen als das Dextrin besitzt, so erklärt sich dadurch hinlänglich die plötzliche Schwächung dieses Vermögens im Moment, wo die Bildung des Zuckers vollendet ist. Allein auch nach der zweiten Schwächung des Drehvermögens erhält man einen dem Stärkezucker ähnlichen Zukker aus der Flüssigkeit. Die Zeit hat uns noch nicht erlaubt zu ermitteln, ob die beiden Producte, welche man aus den beiden Flüssigkeiten von ungleicher Drehkraft erhält, identisch oder verschieden sind.

Löst man das reine Dextrin in Wasser, und filtrirt, um eine vollkommen klare Flüssigkeit zu erhalten, läfst darauf dieselbe stehen, mit oder ohne Zutritt der Luft, so bildet sich nach und nach ein weifser pulverförmiger Niederschlag, welcher ganz das Ansehen des Inulins besitzt. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt dieser Niederschlag nichts von den Tegumenten der Stärkmehlkör-

ner. Allein dennoch ist es nicht Inulin; denn das Inulin, in heifsem Wasser gelöst, dreht die Polarisationsebenen nach der Linken, während der Niederschlag, von dem wir sprechen, wenn man ihn löst, diese Ebenen rechts dreht. Es ist also eine eigenthümliche Veränderung, welche das Dextrin im Wasser erleidet. Sonderbarerweise ist aber die neue Substanz, wenn man sie wieder in der Wärme löst, viel weniger geneigt beim Erkalten niederzufallen; wir wissen nicht, ob man durch wiederholtes Auflösen ihr ganz diese Neigung nehmen könne. Das so modificirte Dextrin scheint uns ganz identisch mit dem Product, welches Th. de Saussure Amidin genannt hat, und, seiner Ansicht nach, zwischen der gummiähnlichen Substanz und dem als Ganzes betrachteten Stärkmehl in der Mitte steht [1]).

Diefs sind die Versuche, welche wir über die Verwandlung des Stärkmehls in Zucker unter Einwirkung verdünnter Säuren angestellt haben, auch mit Salpetersäure, die uns ähnliche Resultate gab. Sie sind hinreichend, alle Stufen der Umwandlung zu zeigen. Die Säure, unterstützt von der Wärme, zerreifst anfangs die Tegumente der Stärkmehlkörner, und entblöfst die innere Substanz, welche wir Dextrin nennen; bei fortdauernder Einwirkung auf das Dextrin verwandelt sie dieses in Stärkmehlzucker, und zwar auf einen plötzlichen Ruck und ohne dafs die Säure mit in die neue gebildete Substanz eintritt.

Nach dem Stärkmehl bot sich natürlich das *arabische* oder *Senegalgummi* unseren Versuchen dar, da es unter gleichen Umständen ebenfalls in Zucker verwandelt wird. Wir haben es in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure eben so behandelt, und auch hier allmälige oder plötzliche Aenderungen der Drehkraft beobachtet. Allein die Verschiedenheit der Beschaffenheit bewirkt hier in dem Gang der Erscheinungen entsprechende Verschiedenheiten.

1) S. Ann. Bd. XXVIII S. 180.

In der That ist das reinste arabische oder Senegalgummi, obwohl nicht regelmäfsig organisirt, doch bei weitem kein einfaches chemisches Product. Beständig findet man darin Kalk und zufällig mehre andere Stoffe, welche, indem sie sich successiv mit der zugemengten Säure verbinden können, ihre Absonderung durch stufenweis fortschreitende Erscheinungen kund geben müssen. Und diefs haben wir in der That beobachtet, wie man sogleich an einem einzigen Beispiel sehen wird.

798 Grm. auserlesenes arabisches Gummi, so rein als wir es uns verschaffen konnten, wurden in 1724 Grm. kalten Wassers gelöst, und die Lösung in einem 160 Millimeter langem Rohr betrachtet; sie zeigte für die rothen Strahlen eine Drehung von 12°,4 nach der Linken. Gemischt mit 150 Grm. käuflicher Schwefelsäure, die mit etwa 200 Grm. Wasser verdünnt war, trübte sich diese Lösung; und nachdem man sie 13 Stunden hatte stehen lassen, damit sich der Niederschlag vollständig absondere, fand sich dieser bestehend aus Gyps. Er wurde abfiltrirt und die klare Flüssigkeit beobachtet. Wegen der Verdünnung, welche sie durch den Zusatz der Säure erlitt, hatte sie etwas von ihrem ursprünglichen Drehvermögen verloren; es betrug jetzt nur 12°. Man erhitzte sie nun allmälig, unter fortwährender Eintauchung eines Thermometers, und nahm zu verschiedenen Zeiten Portionen ab, um sie einzeln auf ihr Drehvermögen zu prüfen. Alle diese Portionen setzen beim Erkalten einen Niederschlag ab, der aber nicht aus Gyps, sondern aus einer flockigen Substanz bestand, und an Menge immer abnahm, so wie die Temperatur stieg. Zu gleicher Zeit verloren sie immer mehr und mehr die ursprüngliche Eigenschaft der Flüssigkeit, vom Alkohol gefällt zu werden. Sie änderten auch nach und nach ihre Farbe. Endlich, nach lange fortgesetztem Sieden bei constantem Volum, wurden sie kaum mehr vom Alkohol getrübt. Alle diese Aenderungen des chemischen Zustandes waren mit entsprechenden

Veränderungen in der Drehung verknüpft. Denn die Drehung, welche, wie gesagt, anfangs 12° nach der Linken, oder, wie wir zu schreiben pflegen, —12° war, wurde allmälig, bei 50°,5 C., —9°,5; bei 70° C., —4°,8; hierauf bei 96° C. plötzlich, ohne Sieden, +25°,3, sprang also mit einem Male nach der Rechten um, in einer weit gröfseren Kraft, als sie ursprünglich nach der Linken besessen hatte. Nach dieser Umkehrung bewirkte eine Steigerung der Temperatur, selbst fortgesetztes Sieden bei constantem Volum, durchaus keine Veränderung weiter. Dennoch wird diese Beständigkeit von physischen und chemischen Umwandlungen begleitet, welche zeigen, dafs die fortgesetzte Anwesenheit der Säure, verbunden mit der anhaltend hohen Temperatur, allmälig die Beschaffenheit der Flüssigkeit verändert. Denn wenn man, sobald diese nicht merklich mehr vom Alkohol gefällt wird, die Säure sättigt, darauf filtrirt und einengt, so findet man die aufgelöste Substanz vollständig in gährungsfähigen Zucker umgeändert, während dieselbe vor dieser Zeit, im Moment wo die Drehung plötzlich nach der Rechten überspringt, durch Alkohol als weifse Substanz abgeschieden werden kann, die anfangs wie Dextrin aussieht, aber nachdem sie mit Alkohol gewaschen und darauf getrocknet worden ist, das Ansehen des reinsten Gummis besitzt, und, mit Salpetersäure behandelt, Schleimsäure giebt, was das Dextrin nicht thut.

Wir schlagen für dieses Product den Namen *Dextringummi* vor, um damit zugleich seinen Ursprung, seine Analogie mit dem Dextrin und den Sinn der Drehung, die es, in der sauren Flüssigkeit gelöst, hervorbringt, anzuzeigen. Ob es letztere Eigenschaft auch im starren Zustande besitzt, hatten wir nicht Zeit zu untersuchen.

Wir isolirten gleichfalls die flockigen Substanzen, welche sich, nach Ausscheidung des Gypses, aus der sauren Flüssigkeit allmälig absonderten. Um diese Substanzen zu reinigen haben wir sie anfangs, um das ihr etwa

beigemengte Dextringummi fortzunehmen, mit gesäuertem Wasser gewaschen und dann mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron kochen lassen; dadurch wird der Gyps, welcher noch bei der flockigen Substanz geblieben ist, zersetzt, schwefelsaures Kali oder Natron und kohlensaurer Kalk gebildet, welcher letzterer leicht abzuscheiden ist. Dann braucht man nur noch die Abgiefsungen und Waschungen mit gesäuertem Wasser zu wiederholen, um die löslichen Salze von den Flokken zu trennen, welche letztere, so lange das Wasser ein Salz oder eine Säure enthält, am Boden liegen bleiben. Wollte man aber, nachdem man sie so weit isolirt hat, durch Waschen mit reinem Wasser die Säure fortnehmen, so würden sich dieselben, sobald sie hinreichend rein geworden, sogleich vollständig lösen, und dem Wasser dieselbe Schleimigkeit mittheilen, wie das natürliche Gummi; zu unserem grofsen Erstaunen ertheilten sie demselben aber durchaus kein merkliches Drehvermögen.

Alle diese Zustandsveränderungen, welche in der Wärme in einigen Augenblicken eintreten, geschehen mit der Zeit auch in gewöhnlicher Temperatur. Eine Portion der sauren Flüssigkeit, welche, nach dem vorhin erwähnten Versuch, vor der Erwärmung eine Drehung von 12° nach der Linken bewirkte, wurde an demselben Tage, am 9. September, in eine Flasche eingeschlossen und sich selbst überlassen. Am 25. October bemerkte man, dafs sie einen flockigen Niederschlag in bedeutender Menge abgesetzt hatte, und zugleich vollkommen klar geworden war. Der gröfste Theil der klaren Flüssigkeit wurde abgegossen und eine Portion davon in dem 152 Millimeter langen Rohr beobachtet; es fand sich, dafs sie ganz neutral gegen polarisirtes Licht war. Auf's Neue sich selbst überlassen, fuhr sie fort Flocken abzusetzen, obgleich in geringerer Menge als zuvor. Ueberdiefs blieb sie klar. Am 21. December wiederum in dem 152 Millimeter lan-

gen Rohr betrachtet, zeigte sie eine unzweifelhafte Drehung nach der Rechten von $+3^{\circ},22$. Ob man endlich mit der Drehung in dieser Richtung dieselbe Gränze erreiche, zu der man durch Sieden augenblicklich gelangt, werden unsere ferneren Beobachtungen lehren [1]).

XIII. *Ueber die Diastase und das Dextrin, und über die gewerbliche Anwendung dieser Substanzen; von den HH.* Payen *und* Persoz.

1) Aus Herrn Dumas's Bericht über diese Abhandlung. (*L'Institut, No. X p.* 81.)

Man nimmt gegenwärtig als erwiesene Thatsache an, daſs das Stärkmehl aus häutigen Säcken bestehe, welche eine

1) Seit der Abfassung der eben mitgetheilten Abhandlung hat sich Hr. Biot noch weiter mit ähnlichen chemisch-optischen Untersuchungen beschäftigt, hauptsächlich um die allmäligen Umwandlungen gewisser Stoffe in lebenden Pflanzen nachzuweisen. Der Raum gestattet uns gegenwärtig nicht diese, zum Theil auch sehr in das Gebiet der Pflanzenphysiologie hinüberstreifenden Arbeiten aufzunehmen, und wir begnügen uns daher, sie einstweilen bloſs namhaft zu machen. Es sind im Ganzen vier Aufsätze: 1) Ueber die Umwandlungen der kohlenhaltigen Producte, welche zur Ernährung der jungen Pflanzen dienen, durch das Pflanzenleben (*L'Institut, No. II p.* 13); 2) Ueber den Ursprung und die Beschaffenheit des Cambiums (Ebendaselbst, No. V. p. 37); 3) Anwendung der Circularpolarisation auf die Analyse der Vegetation der Gramineen (Ebendas. No. IX p. 70), und 4) Einige neue Thatsachen zur Geschichte der Vegetation (Ebendas. No. XXVII p. 229). Eine hiemit und mit der folgenden Untersuchung der HH. Payen und Persoz in Verbindung stehende, gleichfalls zum Theil physiologische Arbeit, deren wir hier auch noch gedenken wollen, ist die von Hrn. Dutrochet unter dem Titel: Wie bewirkt die Diastase das Zerreiſsen der Tegumente der Stärkmehlkörner? (*L'Institut, No. XXX p.* 254.) *P.*

dicke und gleichsam gummige Masse einschliefsen [1]). Unter der Einwirkung von Wärme und Säuren zerplatzen diese Säcke und die gummige Substanz tritt aus. Die Chemiker kannten diefs wohl; allein sie hielten das für eine wirkliche Bildung von Gummi, was in der That nur ein mechanischer Vorgang war, der das fertig gebildete Gummi in Freiheit setzte. Dieses aus dem Stärkmehl gezogene Gummi besitzt eine sonderbare Eigenschaft, welche man als eine eigentlich chemische Erscheinung betrachten kann. Es verwandelt sich nämlich unter verschiedenen Einflüssen in einen wahrhaften Zucker, der bisher mit dem Traubenzucker verwechselt worden ist, den aber die neueren Untersuchungen des Hrn. Biot von diesem haben unterscheiden gelehrt [2]).

Alle diese Thatsachen waren seit längerer oder kürzerer Zeit bekannt; allein man hat selten versucht die gummige Substanz des Stärkmehls auf die delicaten Operationen der Industrie anwendbar zu machen. Kaum dafs man daraus einigen Nutzen zum Verdicken und zur Befestigung der Farben auf bedruckte Zeuge hat ziehen können. Man wandte hiezu das durch eine Röstung zerrissene Stärkmehl an, welche Operation, da sie ungleichförmig wirkt, Körner unverletzt läfst, und einen Theil der gummigen Substanz verändert.

Hr. Couverchel versuchte aus der Wirkung der Säuren, besonders der Schwefelsäure, Nutzen zu ziehen [3]); allein der hohe Preis des so erhaltenen Products erlaubte nicht, für die Bedürfnisse der Industrie eine Anwendung davon im Grofsen zu machen.

Andererseits war die Bereitung des Biers und des Weingeistes aus Stärkmehl zu dieser Zeit der Gegenstand sehr eifriger Bemühungen. Bekanntlich bereitet man das

1) Dafs diefs keinesweges erwiesen ist, geht zur Genüge aus dem Aufsatz des Hrn. Dr. Fritzsche hervor, ja selbst zum Theil aus den eigenen Resultaten der HH. Payen und Persoz. *P.*

2) Seite 169 der vorhergehenden Abhandlung. *P.*

3) Diese Annalen, Bd. XXII S. 398. *P.*

Bier mittelst eines Aufgusses von gekeimter Gerste, den man mit Hopfen kochen läfst und darauf der geistigen Gährung unterwirft. Die Chemiker erklärten diese Fabrikation durch die Thatsache, dafs die gekeimte Gerste dem Wasser eine starke Menge Zucker abtritt, und sie hielten das Stärkmehl und die übrigen in der Gerste enthaltenen Substanzen als wirkungslos bei den Reactionen, durch welche das Bier gebildet wird.

Indefs hatten die Engländer an der gekeimten Gerste eine eigenthümliche Wirkung auf stärkmehlartige Substanzen wahrgenommen, und sie zogen daraus nützliche Folgerungen für die Bereitung des Biers. Hr. Dubrunfault trieb diese Untersuchung weiter, und benutzte die specifische Eigenschaft der gekeimten Gerste, bei verschiedenen Gelegenheiten, besonders bei Bereitung des Branntweins aus Stärkmehl und des Biers.

Schon 1785 hatte der Dr. Irvine gezeigt, dafs nicht gekeimte Gerste zur Bereitung des Biers benutzt werden könne, sobald man ihr eine gewisse Menge gekeimter Gerste zusetze.

Im Jahr 1827 theilte Hr. Dubrunfault in einer von der *Société d'agriculture du département de la Seine* gekrönten Abhandlung folgende Thatsachen mit. Als er aus 500 Grm. Kartoffelstärke und 4 Kilogrm. Wasser einen Kleister bildete, dann 125 Grm. gekeimter Gerste hinzusetzte und nun die Masse in einer Temperatur von 62° bis 69° C. erhielt, gewahrte er nach einer Viertelstunde, dafs sie ganz flüssig geworden war, und, bei unveränderter Temperatur fand er nach zwei Stunden die Flüssigkeit in einen Syrup verwandelt, welcher, mit Wasser verdünnt, in Gährung gerieth und 38 Centiliter Branntwein von 19° B. lieferte. Die gekeimte Gerste, welche angewandt worden, würde nur 9 Centiliter Branntwein geliefert haben; der Rest rührte also von dem Satzmehl her. Die Flüssigwerdung des Stärkmehls von seiner Umwandlung in Zucker wohl unterscheidend, versicherte er

sich, dafs gekeimter Roggen, gekeimter Hafer und gekeimter Weizen diese beiden Wirkungen hervorbringen, aber schwächer als gekeimte Gerste. Was die flüssigmachende Eigenschaft betrifft, so fand er sie bei Sägespänen von Büchenholz, rohem Flachs und dem kurzen Stroh, welches das Gerstenkorn einhüllt, und welches in den Brauereien von der gekeimten Gerste abgesondert wird. Diese Substanzen scheinen das Stärkmehl erst nach einigen Stunden flüssig machen und in Zucker verwandeln zu können, während die gekeimte Gerste dasselbe schon in einigen Minuten bewirkt. Nach diesen Beobachtungen schlägt Hr. Dubrunfault für die Fabrikation des Stärkmehl-Branntweins vor, das Stärkmehl oder die zerriebenen Kartoffeln in Kleister zu verwandeln, so viel gekeimte Gerste, als zur Flüssigmachung und Sacharification desselben nöthig ist, hinzuzufügen, und dann wie gewöhnlich in Gährung zu versetzen.

Bei dem Versuch, diese Resultate auf die Bereitung des Biers anzuwenden, erhielt er aus 1 Kilogrm. Stärkmehl 10 Kilogrm. Würze von 6° Beaumé, und diese Würze zweckmäfsig gehopft, lieferte ein Bier ähnlich dem Pariser. Bei Fortlassung des Hopfens machte er Weifsbier daraus, und durch Zusatz von $\frac{1}{10}$ rohen Honig bereitete er ein Bier wie das Löwener.

Hr. Dubrunfault leitete diese Erscheinungen von der von Proust unter dem Namen *Hordein* beschriebenen Substanz ab. Später liefs er den in Essigsäure gelösten *Kleber* diese Rolle spielen, eine Annahme, zu welcher er durch die wohl bekannten Versuche von Kirchhoff, über die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker mittelst Kleber, geführt wurde, und welche auch Raspail in einem neueren Werke wiederholt hat [1]).

1) *Nouveau Système de chimie organique, Paris* 1833.

Die neueren Beobachtungen der HH. Payen und Persoz geben von diesen Erscheinungen eine ganz andere Idee. Wie sie verfuhren, ersieht man aus Folgendem.

In eine bestimmte Menge Wasser bringt man getrocknetes und geschrotenes Malz (gekeimte Gerste), wie es die Brauer anwenden, und nachdem diese Flüssigkeit bis 40° C. erhitzt worden ist, fügt man Stärkmehl in zweckmäſsigem Verhältniſs hinzu. Dieses hat die Eigenschaft, Kleister zu bilden, wenigstens einen dauernden, verloren, vorausgesetzt, daſs man die Flüssigkeit nicht über 70° oder 75° C. erhitzt. Erhält man nun die Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten in der angezeigten Temperatur, so sieht man dieselbe, sie, die sich anfangs ein wenig verdickte, allmälig flüssig und klar werden, und zuletzt eine solche Dünnflüssigkeit erlangen, daſs sie leicht durch Filtrirpapier geht. Die Ueberreste oder die Kleie der gekeimten Gerste schwimmen oben, die Häute der Stärkmehlkörner fallen zu Boden, und die klare Flüssigkeit enthält alle gummige Substanz des Stärkmehls, dieselbe Substanz, für welche Hr. Biot den Namen *Dextrin* vorgeschlagen hat. Durch Vermeidung der Kleisterbildung geht die Flüssigwerdung des Stärkmehls viel leichter und schneller von Statten, als nach dem Verfahren des Hrn. Dubrunfault. Die beiden Verfahrungsarten weichen darin von einander ab, daſs die HH. Payen und Persoz die gekeimte Gerste zuerst in lauwarmes Wasser bringen, Hr. Dubrunfault aber zuerst das Stärkmehl. Die erstere Methode scheint die bessere zu seyn.

Die Verfasser finden, daſs man auf 100 Th. Stärkmehl 400 oder 500 Th. Wasser, und, je nach seiner Güte, 5 bis 10 Th. trocknen und geschrotenen Malzes nehmen müsse. Durch dasselbe Verfahren läſst sich auch das von seinen Tegumenten befreite Dextrin in zuckrige Substanz verwandeln; man braucht dazu nur die Temperatur von 75°, statt sie auf die Dauer einiger Minuten

zu beschränken, drei Stunden lang zu unterhalten. Will man die Operation im Stadio des Dextrins unterbrechen und die Bildung des Zuckers vermeiden, so mufs man die Flüssigkeit zum Sieden bringen, sobald die Amylumkörner geborsten sind. Bei 100° C. verliert die wirksame Substanz der Gerste alle ihre Eigenschaften und wird unfähig das Dextrin in Zucker zu verwandeln. Die Bildung des Dextrins und des Stärkmehlsyrups lassen sich demnach ohne Schwierigkeit im Grofsen ausführen, durch ein Verfahren, das in diese Substanzen keinen fremden, und besonders keinen schädlichen Stoff einführt.

Nach sorgfältiger Feststellung dieser Thatsache haben die Verfasser gesucht, die wirksame Substanz der Gerste zu isoliren. Wie sie dieselbe erhalten haben, ist diese Substanz, der sie den Namen *Diastase* beigelegt, wahrscheinlich nicht rein; allein dennoch verdient sie schon in diesem Zustande die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiologen.

Die Diastase ist fest, weifs, nicht krystallisirt, löslich in Wasser, ohne Geschmack und vollkommen *neutral*. Sie löst sich leicht in schwachem, aber nicht in starkem Alkohol. Um sie darzustellen, zerreibt man gekeimte Gerste mit Wasser und läfst sie damit maceriren. Die filtrirte und bis zu 75° C. erwärmte Flüssigkeit trübt sich durch das Gerinnen einer eiweifsartigen Substanz, welche gelöst war; man filtrirt abermals und setzt der Flüssigkeit hinreichend Alkohol hinzu, wodurch die Diastase gefällt wird. Der Zucker, welcher in der gekeimten Gerste vorhanden war, bleibt in der Flüssigkeit. Die so erhaltene Diastase ist nicht rein; sie enthält noch eine stickstoffhaltige Substanz, welche sich durch mehrmalige Auflösung in Wasser und Fällung mit Alkohol abscheiden läfst.

Die Diastase findet sich nicht nur in der gekeimten Gerste, sondern auch im gekeimten Hafer und gekeimten Roggen, so wie ohne Zweifel in vielen, wenn nicht in allen

keimenden stärkmehlhaltigen Samen. Die Verfasser haben diese Substanz ferner in den Knospen von Aglanthus glandulosa gefunden. Auch die Keime der Kartoffel enthalten sie, und die Verfasser werden ihre Versuche fortsetzen, um die genaue Lage, so wie die Zeit ihres Erscheinens und Verschwindens bei der Kartoffel zu ermitteln.

Aus den letzteren Resultaten ersieht man, dafs das Keimen oder das Wachsen der Sprossen, wenn die junge Pflanze oder die Sprosse sich nähren mufs, was gewöhnlich mittelst Stärkmehl geschieht, unter dem Einflufs der Diastase stattfindet. Diese Substanz präexistirt nicht, und kann nicht präexistiren, denn sie würde das Satzmehl zerstören. Sie bildet sich in dem Maafse, als sich das Wachsen einstellt, und sie reagirt auf das Stärkmehl, so wie dieses berstet; das Dextrin tritt aus und dient entweder unverändert oder umgewandelt in Zucker zur Ernährung der Organe. Diefs ist wenigstens die Rolle, welche die Diastase in den sie enthaltenden Organen spielt.

Mittelst der Diastase haben sich die Verfasser das Dextrin in einem Zustand der Reinheit verschaffen können, in dem man es bisher noch nicht gekannt hat. Als chemische Operation ist die Reaction der gereinigten Diastase auf das Stärkmehl gewifs eine der sonderbarsten. Ein Theil Diastase reicht hin, um wenigstens zwei tausend Theile Kartoffelstärke zum Bersten zu bestimmen, und diese Reaction geschieht in einigen Minuten mit einer Menge Wasser, die nicht das 4fache Gewicht des Stärkmehls übersteigt. Das Dextrin ist indefs noch nicht rein. Die Verfasser haben sich überzeugt, dafs sie immer etwas Zucker, eine in der Kälte unlösliche Substanz und endlich das eigentliche Dextrin enthält. Befreit von diesen beiden Unreinheiten, krystallisirt das Dextrin nicht, was demnach wahrscheinlich auch noch nicht rein ist.

Wenn auch die Diastase und das Dextrin in rein chemischer Hinsicht noch manches zu wünschen übrig lassen, so haben sie doch schon einen hohen Grad von Interesse für gewerbliche Anwendungen. Die erste ist die Fabrikation des Dextrins selbst, welches man leicht nach dem schon beschriebenen Verfahren erhält. Die abgedampfte Flüssigkeit liefert einen Rückstand, welcher zu einer durchsichtigen, ganz dem arabischen Gummi ähnlichen Masse gesteht.

Das Dextrin ist bereits zu verschiedenen industriellen Zwecken mit Vortheil benutzt; man hat sich desselben zum Verdicken der Beitzen, zum Gummiren der Farben, zum Appretiren der Zeuge u. s. w., ferner zur Bereitung der Dinte, welche hiemit gut zu werden scheint, und wohlfeiler ist als die gewöhnliche. Die wichtigste Anwendung des Dextrins ist seine Verwendung zum Brot. Die Versuche dieser Art haben einen vollständigen Erfolg gehabt. Man hat 33 und selbst 45 Procent Dextrin dem Brote zusetzen können, ohne dafs es Einflufs auf den Geschmack gehabt hätte; dagegen besitzt das so bereitete Brot mehre nützliche Eigenschaften, ist z. B. besser aufgegangen und hält sich länger frisch. Bei den ersten Versuchen war es ein wenig süfs; allein durch eine achtsamere Bereitung des Dextrins ist dieser Uebelstand gehoben worden. Auf den ersten Blick kann es als ziemlich einerlei erscheinen, ob man dem Brote natürliches Stärkmehl oder das aus demselben bereitete Dextrin zusetze; allein die Verfasser bemerkten gleich anfangs, dafs das Dextrin-Brot besser sey; sie haben darauf gesucht diese Thatsache zu erklären. Sie glauben, es rühre davon her, dafs das ekelhafte Oel, welches man im Kartoffelbranntwein antrifft, nicht dem Dextrin, sondern den Hüllen des Stärkmehls angehöre. Zur Stütze dieser Meinung berufen sie sich auf mehre anscheinend beweisende Thatsachen, und unter andern auf die, dafs sie jenes Oel nicht haben aus dem Dextrin dar-

stellen können, wohl aber leicht mittelst Alkohol aus den Tegumenten des Amylums.

Auf dieselbe Weise erklärt sich begreiflicherweise der Vorzug, den das Dextrin bei der Bereitung des Stärkmehlbranntweins und des Biers wirklich hat. Die Gegenwart des erwähnten Oels ist natürlich für die Bereitung des Stärkmehlbranntweins sehr hinderlich, und gestattet nicht, daraus Alkohol durch so einfache Verfahrungsarten als künftig anwendbar seyn werden, rein darzustellen.

In Bezug auf die Bereitung des Biers hat man schon ein vortheilhaftes Resultat erreicht, dadurch, dafs man zu der Würze ein Viertel ihres Gewichts von dem mit Malz bereiteten Stärkmehlsyrup hinzusetzte. So bereitet, ist das Bier, um uns eines technischen Ausdrucks zu bedienen, viel feiner. Diefs Verfahren ist, ungeachtet der älteren Arbeiten des Hrn. Dubrunfault, erst durch die Bemühungen der Verfasser in die Brauereien eingeführt worden, und zwar zu einer Zeit, wo ihre täglichen Geschäfte keine Vervielfältigung der Versuche erlaubten; es läfst sich aber erwarten, dafs das künftige Jahr die Hoffnungen verwirkliche, welche auf gewisse, von den geschicktesten Brauern anerkannte Thatsachen gegründet sind.

2) Auszug aus der Abhandlung der HH. Payen und Persoz. (*Ann. de chim. et de phys. T. LIII p.* 73.)

Diastase. Die Diastase findet sich in den gekeimten Samen der Gerste, des Hafers und Weizens, nahe beim Keim, aber nicht in dem Würzelchen, ferner in der gekeimten Kartoffel, aber weder in den Sprossen, noch in den Wurzeln, sondern blofs bei und um deren Insertionspunkt. Sie wird gewönlich von einer stickstoffhaltigen Substanz begleitet, welche, wie sie, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist, aber darin von ihr abweicht, dafs sie in Wasser bei der Temperatur 65° bis

75° C. gerinnt, weder auf Stärkmehl, noch auf Dextrin wirkt, von Bleiessig niedergeschlagen wird und durch Alkohol gröſstentheils vor der Diastase gefällt werden kann. Auch die Knospen von Aglanthus glandulosa enthalten Diastase, aber frei von jener stickstoffhaltigen Substanz. Vor der Keimung enthalten die Cerealien und Kartoffeln keine Diastase; dagegen bekommt man desto mehr von ihr, je weiter die Keimung regelmäſsig vorgeschritten und je mehr das Blattfederchen dem Korne an Länge gleich geworden ist. Das Verfahren hiezu ist folgendes.

Nachdem man das Gemenge von Wasser und gekeimter Gerste auf einige Augenblicke mit kaltem Wasser hat maceriren lassen (*Après avoir fait macérer dans l'eau froide pendant quelques instans le mélange d'eau et d'orge germée*), bringt man es auf ein Filter, oder, besser noch, preſst es stark aus und filtrirt die Lösung. Diese klare Flüssigkeit erhitzt man auf einem Wasserbade bis 70° C., wobei die stickstoffhaltige Substanz gröſstentheils gerinnt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit enthält, auſser der Diastase, etwas von der stickstoffhaltigen Substanz, einen Farbstoff, und, nach Maſsgabe der vorgeschrittenen Keimung, eine gewisse Menge Zucker. Man setzt nun Alkokol hinzu so lange etwas niederfällt; der flockige Niederschlag ist unreine Diastase, die zu ihrer weiteren Reinigung nur noch einer oder einer mehrmaligen Auflösung in Wasser und Fällung mit Alkohol bedarf. Man muſs vermeiden, sie im feuchten Zustand bis 90° oder 100° C. zu erhitzen, weil sie dadurch zersetzt wird.

Ein anderes Verfahren ist dieſs: Man zerreibt die frisch gekeimte Gerste in einem Mörser, feuchtet sie mit etwa der Hälfte ihres Gewichts Wasser an und drückt das Gemenge stark aus. Die ablaufende Flüssigkeit wird, ohne sie zu erwärmen, mit so viel Alkohol versetzt, als nöthig ist ihr die Schleimigkeit zu nehmen und den gröſsten Theil der stickstoffhaltigen Substanz zu fällen; dann

filtrirt man und fällt die klare Flüssigkeit weiter durch Alkohol. Der Niederschlag ist nun unreine Diastase, die, wie vorhin angegeben, weiter gereinigt wird.

So erhalten, ist die Diastase fest, weiſs, und unkrystallisirt, unlöslich in Alkohol, aber löslich in Wasser und schwachem Weingeist. Die wäſsrige Lösung ist neutral, ohne hervortretenden Geschmack, und unfällbar durch Bleiessig; sich selbst überlassen zersetzt sie sich, desto schneller, je höher die Temperatur der Luft ist, dabei sauer werdend. Mit Stärkmehl bis 65° oder 75° C. erhitzt, zeigt sie die merkwürdige Eigenschaft, daſs sie die Hüllen desselben von der inneren modificirten Substanz, dem *Dextrin*, absondert, so daſs dieses sich im Wasser löst und die Hüllen in demselben herumschwimmen oder zu Boden sinken. Diese Eigenschaft hat zu dem Namen Diastase Anlaſs gegeben. Die Lösung der Diastase, sie mag rein seyn oder Zucker enthalten, trennt das Dextrin aus allen stärkmehlhaltigen Substanzen ab, und erlaubt so direct eine Analyse der Mehlarten, des Reiſses, des Brotes u. s. w. anzustellen. Hat man sie mit Sorgfalt bereitet, so ist diese ihre Eigenschaft so groſs, daſs ein Theil von ihr hinreicht zwei tausend Theile der inneren Substanz des Stärkmehls im warmen Wasser löslich zu machen und darauf in Zucker umzuwandeln. Verdoppelt man die Dosis der Diastase, so geschieht die Lösung des Stärkmehls innerhalb zehn Minuten [1]).

Dextrin. Um Dextrin im Groſsen darzustellen, verschaft man sich Luftmalz (gekeimte Gerste, die an der

1) In dem *Journ. de chim. med.* 1833, *p.* 634, bemerkt Hr. Payen überdieſs, die Diastase wirke, selbst in zehnfacher Menge genommen, als zur Umwandlung des Stärkmehls nöthig sey, nicht auf Inulin, noch auf arabisches Gummi, auch nicht auf Kleber, Pflanzeneiweiſs und die Tegumente der Stärkmehlkörner. Galläpfelaufguſs, oder reiner Gerbstoff, nach Pelouze's Vorschrift bereitet, schwächt, und in hinreichender Menge angewandt, stört gar ganz die Wirkung der Diastase auf das Stärkmehl.

Luft oder in gelinder Ofenwärme getrocknet und darauf geschroten worden), nimmt davon, wenn es gut ist (das Blattfederchen regelmäfsig ausgebildet, und an Länge dem Korn gleich ist, auch das Trocknen auf angegebene Art vollzogen worden), 5 Kilogrm., sonst mehr, und rührt dieses Quantum in 350 bis 400 Kilogrm. Wasser, die zuvor auf einem Wasserbade bis 25 oder 30° C. erwärmt worden sind und jetzt auf die Temperatur 60° C. gebracht werden. Nun schüttet man 100 Kilogrm. Stärkmehl hinzu und arbeitet das Gemenge mit einem Rührholz (am Besten von der Form wie es Gay-Lussac bei seinem Chlorometer beschrieben hat)[1]) gut durch. Schwache, von Zeit zu Zeit ertheilte Erschütterungen reichen indefs schon hin, 500 bis 750 Kilogrm. Stärkmehl in einer Wassermasse von 2 bis 3000 Kilogrm. schwebend zu erhalten.

Sobald die Temperatur nahe an 70° C. gekommen ist, versucht man sie ungefähr constant zu erhalten, so dafs sie wenigstens nicht unter 65° sinkt und nicht über 75° steigt, eine Bedingung, die leicht zu erfüllen ist, wenn das Wasserbad durch ein bis zum Boden hinabgehendes und nach Belieben verschliefsbares Rohr mit Wasserdampf geheitzt wird. Nach 20 bis 30 Minuten fängt die anfangs milchige, darauf etwas dickliche[2]) Flüssigkeit an klar zu werden. Während sie früher klebrig, trüb und fadenziehend vom herausgezogenen Rührholz abflofs, erscheint sie jetzt dünnflüssig, fast wie Wasser.

1) Ein gerader Stab, versehen an einem Ende mit einer gegen seine Längenaxe senkrecht stehenden Scheibe, den man auf und nieder bewegt (*Ann. de chim. et de phys. T. XXVI p.* 170), wie z. B. beim Buttermachen, wo ein ähnliches Werkzeug, nur mit durchlöcherter Scheibe (wodurch es sicher noch vortheilhafter wirkt) längst üblich ist. *P.*

2) Wenn die Temperaturerhöhung zu 65° bis 70° rasch geschieht, wird das Gemenge sehr dick, hellt sich aber dann doch, wiewohl langsamer, wieder auf.

Man steigert nun rasch die Temperatur bis zwischen 95° und 100°, läfst die Flüssigkeit sich setzen, zieht sie klar ab, filtrirt und dampft dann sehr rasch ein, entweder über freiem Feuer oder besser noch auf einem bis etwa 110° C. erhitzten Wasserbade, wobei man den Schaum, entstehend aus den der Abklärung entgangenen Tegumenten, abnimmt. Wenn die Eindampfung so weit gediehen ist, dafs die syrupsdicke Flüssigkeit sich beim Abfliefsen aus dem Schaumlöffel stark ausbreitet, giefst man sie in einen Behälter von Weifsblech, Kupfer oder Holz. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer trüben Gallerte.

Will man das Dextrin in fester Gestalt haben, so breitet man diese Gallerte in dünnen Schichten aus, und läfst diese in einer Trockenstube oder auf einem Ofen trocknen. Will man es aber in Form eines Syrups haben, so befolgt man das eben angegebene Verfahren bis zu dem Moment, wo die Lösung des Satzmehls geschieht; allein statt die Temperatur sogleich bis auf ungefähr 100° zu bringen, unterhält man sie nun 3 bis 4 Stunden lang zwischen 65° und 75° C., und verfährt darauf im Uebrigen wie zuvor.

Das so erhaltene Dextrin ist indefs noch nicht rein, sondern besteht, aufser einigen Tegumenten, aus drei Substanzen, nämlich: 1) einer in kaltem Wasser unlöslichen, in warmen löslichen Substanz *A*, die von Jod gefärbt und mit der inneren Substanz des Stärkmehls identisch ist; 2) aus einer in kaltem und heifsen Wasser, so wie in schwachem Weingeist löslichen, von Jod nicht gefärbt werdenden, gummiähnlichen Substanz *B* [1]); und 3) aus einem in Wasser und in Alkohol von 35° B. löslichen, gährungsfähigen Zucker *C*, der von Jod nicht gefärbt wird. Die beiden letzten sind offenbar durch Einwirkung der Diastase aus der ersten entstanden.

Um das rohe Dextrin in diese drei Substanzen zu zerlegen, bringen die Verfasser dasselbe, so wie sie es

1) Diefs wäre denn das eigentliche Dextrin, im Wesentlichen offenbar das, was man bisher Stärkmehlgummi nannte. *P.*

nach dem obigen Verfahren trocken, farblos und durchscheinend erhalten haben, in kaltes Wasser, zertheilen es wohl darin und filtriren die Flüssigkeit. Die erste Substanz, welche sie die Substanz *A* nennen, bleibt dabei zurück, und wenn man sie mit kalten Wasser wohl gewaschen und darauf getrocknet hat, erhält man sie in durchscheinenden Schichten. In diesem Zustand löst sie sich in Wasser von 65°, fällt aber beim Erkalten zum Theil wieder daraus nieder; auch wird die Lösung beim Eindampfen, je nach dem Grade desselben, mehr oder weniger trübe. Alkohol beschleunigt und vervollständigt diese Fällung. Sowohl gelöst als gefällt, nimmt die Substanz durch Jod verschiedene Nüancen von Blau oder Violett, und, wenn sie sich der Trockenheit nähert, selbst von Schwarz an. So dargestellt, ist diese Substanz aber noch nicht rein, sondern, wie die Betrachtung mittelst des Mikrops erweist, mit vielen Tegumenten gemengt. Von diesen befreit man sie, indem man ihre Lösung längere Zeit in der Temperatur von 75° bis 80° C. erhält, wobei die Tegumente sich absetzen, sie dann eintrocknet und diese Reinigung ein Paar Mal wiederholt. Alsdann wird ihre concentrirte warme Lösung nicht mehr trüb beim Erkalten.

Die Substanz *A* ist nun rein und besitzt folgende Eigenschaften. Sie ist unlöslich in kaltem, löslich in warmem Wasser, fällt beim Erkalten ihrer Lösung nicht daraus nieder, wird vom Baryt wie vom Bleiessig in käsigen Flocken gefällt, die sich zu einem Magma vereinigen. Der Barytniederschlag ist in kaltem Wasser löslich; die Lösung wird durch Kohlensäure zersetzt, und giebt, filtrirt und abgedampft, wieder die in kaltem Wasser unlösliche Substanz.

Diese Substanz *A* ist identisch mit der im Stärkmehl. Diefs geht aus folgenden Thatsachen hervor.

In dünnen Schichten auf einer Glasplatte eingetrocknet, löst sie sich in zusammengeschrumpften, durchsichti-

gen, elastischen, zähen, aber doch unter einer gewissen Kraft zerspringenden Blättchen ab. Sie ist geschmacklos, neutral, farblos; 48 Stunden lang in einer gesättigt feuchten Luft von 15° C. liegen gelassen, schwillt sie auf, und bleibt dabei durchscheinend und elastisch, ist aber leicht zerbrechlich; sie bindet so 0,24 Wasser, ohne feucht zu erscheinen. (Unter denselben Umständen hält das Satzmehl fast eben so viel Wasser zurück und erscheint trokken.) Alsdann in Wasser getaucht, schwillt sie noch mehr auf, absorbirt noch mehr Wasser, bleibt wenig elastisch und behält seine Formen als *reine Gallerte*. Bis 65° C. in Wasser erhitzt, löst sie sich, und die eingedampfte Flüssigkeit wird immer syrupsartig. Eingetrocknet erhält man die Substanz mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder, selbst wenn die Lösung drei Stunden lang in der Temperatur 76° C. erhalten wurde. Mit kaltem Wasser ohne Erschütterung in Berührung gebracht, löst sie sich nicht; kaum das Jod das Wasser färbt. Zerreibt man sie aber trocken oder feucht, und setzt dann Wasser hinzu, so enthält die Flüssigkeit, selbst filtrirt, eine beträchtliche Menge und wird vom Jod, je nachdem man mehr oder weniger hinzusetzt, violett oder blau. Wasser, worin sie mechanisch zertheilt, oder zuvor in der Wärme gelöst und das darauf abgekühlt worden ist, wird von Alkohol getrübt. Die Flüssigkeit klärt sich bei 65° C. auf, wenn der Zusatz von Alkohol nicht zu grofs war, trübt sich aber beim Erkalten von Neuem.

In heifsem Wasser gelöst oder in kaltem Wasser schwebend, zeigt sie bei Versetzung mit Jodlösung die von Hrn. Lassaigne [1]) beobachtete Erscheinung des Verschwindens der blauen Farbe bei 90° C. Die Verfasser haben überdiefs gefunden, dafs die blaue Verbindung zwischen 66° und 100° C. sich in von der Temperatur bedingten Verhältnissen von Wasser löst und verschwindet, und beim Erkalten wieder zum Vorschein

1) Annalen, Bd. XXXI S. 622 auch S. 153 dieses Bandes.

kommt, sobald das Jod nur nicht in Jodwasserstoffsäure verwandelt worden, in welchem Fall ein neuer Zusatz von Jod die blaue Farbe zurückruft. Ein Minimum von Chlor thut dasselbe, ein Ueberschufs von ihm zerstört aber alle Färbung. Wasser und Alkohol scheiden bei Temperaturen zwischen 0° und 66° C. das Jod aus der blauen Verbindung ab, entfärben und zerstören dieselbe, aber; bei denselben Temperaturen ruft Ueberschufs von Jod die Färbung zurück. Bei 66° löst sie sich vollständig in Wasser, wie die innere Substanz des Stärkmehls, und die Flüssigkeit ist farblos oder gelblich. Um zu erweisen, dafs die vollständige Lösung nur nahe bei 66° C. stattfindet, und damit die Farbe, wenn sie schwach ist, beim Erkalten wieder erscheine, mufs so viel überschüssiges Jod hinzugefügt werden, dafs die Farbe einen Stich in's Violette erhält. Diese beiden Erscheinungen erklären die scheinbare Anomalie des *weifsen Jod-Amidins.* Gallertartige Thonerde, so wie Thierkohle entziehen dem Wasser die blaue Verbindung (wie sie auch theilweis die Substanz *A* aus ihrer erkalteten Lösung niederschlagen); die abgegossene Flüssigkeit giebt mit Jod nur eine sehr schwache Farbe, die abgelagerte Thonerde aber mit demselben Reagenz ein intensives Blau oder Violett. Reibt man die Substanz *A* mit geistiger Jodlösung zu einem Brei an, bestreicht mit demselben die Wände des Gefäfses, und giefst, sobald er trocken geworden, langsam Wasser in das Gefäfs, ohne es zu erschüttern, so löst sich die gefärbte Substanz ab, und fällt in dem Wasser zu Boden, ohne es zu färben; ein neuer Beweis, dafs die blaue Verbindung, wenn sie gefärbt erscheint, nicht gelöst ist [1]).

1) In früheren vereinzelten Notizen (*Journ. de chim. med. Ann.* 1833, *p.* 208. 359. 505. 549. 568. 582. 634), aus denen die hier ausgezogene Abhandlung zum Theil wörtlich und etwas verworren zusammengesetzt ist, bemerkt Hr. Payen unter andern, dafs die in Wasser suspendirende blaue Jodstärke, durch alle frisch

Mit Diastase behandelt, geht die Substanz *A* in eine gummige und in eine zuckrige Substanz über, wie das Stärkmehl; es mangelt nur die Wirkung der Tegumente. Mit zwei Procent Schwefelsäure verwandelt sie sich, wie das Stärkmehl, in Zucker.

Alle die bisher angeführten Reactionen wurden auch mit der inneren Substanz des Stärkmehls erhalten. Bei fortgesetzter Einwirkung der Diastase auf das Stärkmehl verwandelt sich dieses allmälig in gummige Substanz und in Zucker; endlich enthält die Lösung keine mit der Substanz *A* imprägnirte Tegumente mehr, und deshalb trübt sie sich nicht mehr beim Erkalten. Diese letzte Beobachtung ist für die Bereitung des Biers und für einige andere Anwendungen sehr wichtig.

Dampft man die in der Kälte mit (rohem) Dextrin erhaltene klare wäfsrige Lösung zur Trockne und löst den Rückstand wieder in kaltem Wasser, so enthält die Flüssigkeit doch von der Substanz *A*. Diese scheidet man gröfstentheils ab, wenn man die Flüssigkeit so weit mit Alkohol versetzt, dafs etwas von der löslichen Substanz niederfällt. Man filtrirt dann und setzt Alkohol

gefällten chemischen Niederschläge, die er versucht habe, aus dem Wasser niedergerissen werde, z. B. durch kohlensauren, schwefelsauren und phosphorsaurem Kalk, durch kohlensaures Kupferoxyd, kohlensaures Eisenoxyd und Berlinerblau; eben so auch durch Hausenblase, sie mag gelöst oder in Stücke angewandt werden, und dafs ferner Säuren und Salze, z. B. verdünnte Schwefelsäure, Lösungen von Gyps, Glaubersalz, Kupfer- und Eisenvitriol, Alaun, Chlorbarium, Chlorcalcium, Chlornatrium, kohlensaurem Natron, chromsaurem Kali, salzsaurem und oxalsaurem Ammoniak u. s. w., aus der farblosen Auflösung der Jodstärke dieselbe in blauen Flocken niederschlagen. Es wird überdiefs bemerkt, dafs weder das Gummi (die Substanz *B*) noch der Zucker (die Substanz *C*) eine Veränderung erleiden von Kupfer-, Eisen-, Quecksilber-, Blei-, und Barytsalzen, vom Jod, Galläpfelaufgufs und farblosen Gerbstoff; auch dafs Thierkohle weder auf die Diastase, noch auf das Gummi und den Zukker wirke. (Hinsichtlich der Jodstärke sehe man auch S. 153).

von 30° B. hinzu, so lange etwas niederfällt. Man erhitzt das Gemenge in einem Wasserbade und erschöpft den Niederschlag mit heifsem Alkohol.

Der getrocknete Niederschlag, wieder in Wasser gelöst, giebt nach abermaliger Eintrocknung eine Substanz *B*, die *in der Kälte vollständig in Wasser und schwachem Alkohol löslich*, in Alkohol dagegen unlöslich ist, sich schwierig trocknen läfst, stark anhaftet, so lange sie etwas Wasser enthält, und von Jod gefärbt wird, so lange sie Spuren von der Substanz *A* einschliefst. Von letzterer befreit man sie durch Einwirkung der Diastase, die überdiefs Zucker bildet, den man durch Alkohol fortnimmt.

Die so gereinigte Substanz *B* färbt sich mit Jod nicht mehr blau, so wenig als die gewaschenen Ueberreste der Tegumente; die Färbung durch Jod gehört demnach ursprünglich der Substanz *A* an.

Die bei Darstellung der Substanz *B* erhaltene alkoholische Flüssigkeit wird destillirt und zur Trockne abgedampft. Der Rückstand, wieder gelöst und eingetrocknet, ist eine zuckrige Substanz *C*, die sich in wenig feuchter Luft schwer trocknen läfst, vom Jod nicht gefärbt und vom Baryt nicht gefällt wird, gährungsfähig ist und einen Alkohol ohne allen Beigeschmack giebt.

Man kann diesen Zucker auch direct erhalten, wenn man das zu dünnen Häutchen eingetrocknete (rohe) Dextrin mit einem gleichen Gewicht Alkohol von 36° B. behandelt, dann mit Alkohol von 30° B. erschöpft, die Lösung zur Trockne verdampft und den dadurch erhaltenen Zucker weiter reinigt. Das in schwachem Alkohol Gelöste ist die Substanz *B*, welche man auf angegebene Weise weiter reinigt. Der unlöliche Rückstand (des rohen Dextrins) enthält die Substanz *A*, die dann ebenfalls auf angegebene Art gereinigt werden kann.

Die drei Substanzen, *A*, *B*, *C*, bieten vereinigt (wie im rohen Dextrin), oder isolirt, oder (wie es durch fer-

nere Einwirkung der Diastase auf rohes Dextrin leicht zu bewerkstelligen ist) reducirt auf zwei (*B* und *C*), zahlreiche Anwendungen in den gewerblichen Künsten dar.

Das rohe Dextrin, isolirt von den Tegumenten (welche in der Kartoffelstärke mit ätherischem Oel imprägnirt und deshalb schwer angreifbar sind) ist anwendbar zur Bereitung von Brot, Backwerken, Chocolade, Getränken und vielen anderen Präparaten der Küche; es ertheilt ihnen einen angenehmen Geschmack, und macht sie vollständiger und leichter verdaulich als die Präparate aus Stärkmehl. Zur Brotbereitung kann es unmittelbar angewendet werden wie man es nach dem vorhin beschriebenen Verfahren als Gallerte erhält. Zu den andern eben genannten Zwecken kann das getrocknete und in Mehl verwandelte Dextrin angewandt werden. Es ersetzt in Darmaffectionen mit Vortheil den Gummi, dessen fader Geschmack in der Regel den Kranken widersteht. Mehr oder weniger gepülvert, je nachdem man es stärker oder schwächer klebend, schwerer oder leichter trokkenbar haben will, kann es zum Verdicken der Farben, zur Bereitung der Filze, zur Appretirung der Tuche u. s. w. angewendet werden. Der Dextrinsyrup dient ferner zur Bereitung des Biers (statt des mit Schwefelsäure bereiteten Stärkmehlsyrups) und verschiedener geistiger Getränke.

Eins der merkwürdigsten Resultate der Scheidung, welche die Diastase zwischen den Tegumenten des Stärkmehls und der von ihnen eingeschlossenen Substanz hervorbringt, besteht, sagen die Verfasser, darin, dafs die Tegumente den gröfsten Theil des schädlichen Oels fortnehmen, welches die Ursache des schlechten Geschmacks gewisser Stärkmehlsorten ist, und dafs man so das Dextrin und den Stärkmehlsyrup nicht blofs wohlfeiler, sondern auch weit angenehmer von Geschmack erhalten kann wie auf jedem andern Wege. Dieser glückliche Umstand ist für die Anwendung des Dextrins zu Efswaaren, Bereitung von Bier und geistigen Getränken vor allem wichtig.

Wir haben, fahren die Verfasser fort, durch folgende Thatsachen erwiesen, dafs das schädliche ätherische Oel fertig gebildet in der Kartoffelstärke vorhanden ist, und zwar in den Tegumenten, mit denen es fortgeht: 1) Man findet es in dem Destillate, 2) im Kleister, 3) im Stärkmehlbrot (während sein Geschmack im Dextrinbrot nicht merklich ist), 4) in den von der Diastase abgeschiedenen Tegumenten, und 5) in dem Alkohol, mit dem man Stärkmehl in der Kälte wäscht. Durch abwechselndes Waschen mit Alkohol und kaltem Wasser kann man dem Stärkmehl das ätherische Oel und damit seinen eigenthümlichen Geschmack gänzlich nehmen, und es dadurch in ein wohlfeiles Ersatzmittel für die unter dem Namen Arrow-root, Tapioka u. s. w. bekannten exotischen Stärkmehlsorten umwandeln.

Am Ende ihrer Versuche, welche die Zerlegung des rohen Dextrins bezweckten, sagen die Verfasser: Es scheint demnach evident, dafs die Diastase mittelst des Wassers die Ordnung der Elemente des inneren Theils der Stärkmehlkörner stört, zwei neue lösliche Substanzen *erzeugt*, und so den Austritt aller drei aus den Tegumenten, vor deren Abscheidung, begünstigt [1]).

1) Wir haben diesen Satz absichtlich bis zum Schlufs des vorliegenden Auszugs verspart, um ihn, da er eins der Hauptresultate der Untersuchung ausspricht, besonders hervorzuheben, und dabei bemerklich zu machen, wie bedeutend er die anfänglich von den HH. Biot und Persoz aufgestellte Lehre vom Dextrin modificirt. Nach dieser, der auch Hr. Dumas beitritt, ist das Dextrin der unveränderte, mechanisch ausgeschiedene, gummiartige Inhalt der angeblichen Stärkmehlhüllen, und alle drei sehen darin eine Bestätigung der Raspail'schen Hypothese. Der Pflanzenstoff, den die Chemiker bisher Stärkmehl nannten, existirt nach dieser Ansicht nicht; es ist blofs das von seinen Tegumenten noch eingeschlossene Dextrin, und dieses organisirte Gebilde

XIV. *Ueber die Zuckerbildung beim Keimen des Weizens; von Hrn. Th. de Saussure*[1]).

(*Biblioth. universelle*, *T. LIII p.* 260.)

Als Kirchhoff durch Digestion von 1 Th. trocknen gepülverten Klebers mit 2 Th. in Kleister verwandelter

hat, wunderbar genug, chemische Eigenschaften, die weder bei den reinen Tegumenten noch bei dem mechanisch daraus abgeschiedenen Dextrin anzutreffen sind. Aus der obigen Arbeit der HH. Payen und Persoz erfahren wir dagegen, daſs es denn doch wirklich einen Stoff (die Substanz *A*) giebt, welcher im Wesentlichen die bisher dem Stärkmehl beigelegten Eigenschaften besitzt (was übrigens wohl nur die Anhänger der Raspail'schen Hypothese geläugnet haben können), und daſs dieser Stoff durch die Wirkung der Diastase aus den vermeintlichen Stärkhüllen abgeschieden, und in Dextrin *verwandelt* wird. Das Dextrin ist demnach kein Educt, sondern ein Product, ein verändertes Stärkmehl (der Hauptsache nach wohl das, was man bisher Stärkmehlgummi nannte, wie denn auch die HH. Payen und Persoz die Substanz *B*, die unter den Bestandtheilen des rohen Dextrins allein mit dem Biot'schen Dextrin identisch seyn kann, in früheren Notizen immer gummige Substanz nennen, sonderbar genug aber nie Dextrin), das auch durch Wirkung verdünnter Säuren und selbst des bloſsen Wassers aus dem Amylum gebildet werden kann. Dieſs Resultat ist sicher befriedigender als das früher von den HH. Biot und Persoz aufgestellte, läſst aber dennoch in unserer Kenntniſs von dem Stärkmehl und den mannigfaltigen Modificationen, die es zu erleiden fähig scheint, noch groſse Lücken zurück. *P.*

1) Dieser Aufsatz wurde am 21. März in der Genfer *Société de physique et d'Histoire Naturelle* vorgelesen. Man sieht daraus, sagt Hr. de Saussure, daſs meine Beobachtungen über das *Mucin* oder den zuckerbildenden Stoff im Kleber des Weizens älter sind als die der HH. Payen und Persoz über den ähnlichen Stoff in der gekeimten Gerste, den sie *Diastase* nennen. Diese letzteren sind durch den Bericht bekannt, welchen Hr. Dumas von ihnen erst am 17. Juni 1833 der Pariser Academie abgestat-

Stärke bei 40° bis 60° R. innerhalb 10 bis 12 Stunden eine zuckrige Substanz hervorbrachte, glaubte er, dafs die Zuckerbildung beim Keimen sich durch eine ähnliche Ursache erklären lasse, nämlich durch gegenseitige Einwirkung des Klebers und Stärkmehls [1]). Er entwickelte aber seine Meinung nicht weiter, und deshalb habe ich mich mit diesem Gegenstand beschäftigt.

Ich will zunächst die Producte angeben, die ich aus Weizen vor und nach seiner Keimung zog [2]), damit sie bei den späteren Resultaten zum Vergleich dienen können. Die gekeimten und nicht gekeimten Körner, so wie die Producte der Analyse wurden auf dem Wasserbade bei Siedhitze getrocknet. Die Keimung geschah auf einem Teller, blofs mittelst Wasser, bei 20° bis 23° C.; 35 Grm. Weizen trieben innerhalb vier Tagen Würzelchen von 20 Millimeter Länge.

100 Th. Weizen lieferten:

	vor dem Keimen.	nach dem Keimen.
Stärkmehl	72,72	65,8
Kleber	11,75	7,64
Kleber-Dextrin	3,46	7,91
Kleber-Zucker	2,44	5,07
Eiweifs	1,43	2,67
Kleie	5,50	5,60
	97,3	94,69.

Das Keimen hat demnach 2,6 Zucker und 4,5 Dextrin gebildet und dafür fortgeschafft: 6,9 Stärkmehl und

tet hat. Ich habe überdiefs diesem Gelehrten meine Beobachtungen am 3. Mai mitgetheilt.

1) Schweigger's Journal, Bd. XIV S. 389.

2) Diese Resultate, welche hätten viel weiter getrieben werden können, enthalten die wesentlichen Resultate in Betreff des mich beschäftigenden Gegenstandes.

2,9 Kleber, darin das Eiweifs mit inbegriffen [1]), das demselben sehr nahe kommt und den gröfsten Theil desselben ausmacht. Die wäfsrige Lösung dieses Zuckers, der noch nicht analysirt worden ist, röthet Lackmus; er wird, wie das Kleber-Dextrin, von Galläpfelaufgufs und Bleiessig reichlich gefällt. Die Lösungen von Dextrin und Gummi, die sich bei Behandlung von Kleister mit Kleber in einer Temperatur von 40° bis 60° R. bilden, verhalten sich gegen diese Reagenzien eben so. Ich habe diesen Arten von Dextrin und Zucker den Namen Kleber-Dextrin und Kleber-Gummi gegeben, um sie von anderen Dextrin- und Zuckerarten zu unterscheiden, besonders von denen, die sich bei blofser Gährung des Stärkmehls und bei Behandlung desselben mit Schwefelsäure bilden.

Die Schnelligkeit, mit der sich bei 40° bis 60° R. aus Stärkmehl und Kleber Zucker bilden läfst, die Gegenwart dieser beiden Substanzen in den Cerealien, die kurze Zeit, welche diese Samen bei ihrem Keimen zur Zuckerbildung gebrauchen, und endlich die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Zuckersorten in ihrem Verhalten gegen Reagenzien, rechtfertigen die Annahme, dafs die Zuckerbildung in beiden Fällen von derselben Ursache, nämlich von der Reaction des Klebers auf das Stärkmehl herrührt, wobei man indefs bei dem Keimen eine Wärmeerregung zugeben mufs, die ich späterhin untersuchen werde.

1) Wiewohl der Kleber Beccaria's, um den es sich bei dieser Analyse handelt, eine grofse Menge Eiweifs enthält, so habe ich doch besonders unter diesem letzteren, wie man es gewöhnlich bei den Bestandtheilen des Weizens gethan hat, die Substanz verstanden, welche sich bei Eintrocknung der wäfsrigen Lösungen von Dextrin und Zucker abscheidet, wenn man die Auflösung und Eintrocknung mehrmals wiederholt. Ich adoptire den neuen Namen *Dextrin*, welchen Hr. Biot dem bei der Zersetzung des Stärkmels und mehrer Pflanzenstoffe entstehenden und früher uneigentlich *Gummi* genannten Producte gegeben hat.

Cruikshank glaubte bewiesen zu haben, dafs die Gegenwart der Luft zur Bildung des Zuckers in dem Samen unumgänglich nöthig sey, weil er gefunden, dafs diese Bildung bei Ausschlufs der Luft in gekeimter Gerste nicht statt habe [1]). Diese Meinung stände in Widerspruch mit der Analogie, welche sonst zwischen dem Resultate der Vegetation und dem des künstlichen Verfahrens von Kirchhoff stattfindet; denn ich habe gezeigt [2]), dafs die Gegenwart der Luft keinen merklichen Einflufs auf die Producte des künstlichen Verfahrens ausübt; allein Cruikshank hat nicht gesehen, dafs die Luft und das Keimen nur die Zuckerbildung beschleunigen, die mit der Zeit auch ohne diese Einflüsse stattfindet.

Zwar habe ich keine beträchtliche Menge Zucker und Gummi erhalten, als ich den Samen vier Tage lang, oder so lange als beim Keimen zur Bildung einer sehr merklichen Menge dieser Stoffe nöthig ist, in Wasser von 18° bis 23° C. Temperatur ohne Luftzutritt liegen liefs; wohl aber als ich den Aufenthalt des Samens in Wasser bei abgehaltener Luft auf sechs Monate verlängerte. 100 Th. trocknen Samens, die diesem Versuche unterworfen wurden, lieferten durch ihre Umwandlung [3]):

1) *Annales de chimie, T. XXV.*

2) *Observations sur la décomposition de l'amidon par l'action de l'air et de l'eau. Ann. de chim. et de phys. T. XI.*

3) Zur Bewerkstelligung dieser Gährung brachte ich 10 Grm. Weizen mit 40 Grm. Wasser in eine darauf luftleer gemachte Flasche von solcher Gröfse, dafs sie die entbundene Kohlensäure, die für sich in einem andern Apparate gemessen wurde, aufnehmen konnte. Die Körner verloren ihre Gestalt nicht. Die obenaufschwimmende Flüssigkeit, die bei dieser Gährung sehr sauer geworden war, lieferte durch partielle Destillation ein saures Product, worin ich Essigsäure und Alkohol erkennen konnte. Die Dichte des Destillats betrug 0,997 bei 12° C. gegen Wasser von derselben Temperatur. Der Weizen, der sich bei Ausschlufs der Luft nicht gefärbt hatte, gab durch deren Gegenwart bei der Analyse Producte, worin das Eiweifs, der Zucker und das Dex-

Stärkmehl	61,81
Kleber	0,81
Kleber-Dextrin	1,93
Kleber-Zucker	10,79
Eiweifs	8,14
Kleie	4,07
Kohlensäure	3,38
	90,93

und aufserdem Essigsäure, Milchsäure und Alkohol in unbestimmbaren Mengen.

Vergleicht man die Producte der Keimung mit denen der lang fortgesetzten Gährung, so sieht man, dafs die letztere Operation ungefähr drei Mal so viel Zucker als die erstere gebildet hat. Die Abwesenheit einer grofsen Menge Dextrins in den Gährungsproducten kann nur die Folge einer Umwandlung seyn, weil man bei anderen Operationen dieser Art gefunden hat, dafs das Stärkmehl erst in Dextrin und dann in Zucker übergeht.

Es fragt sich nun, ob die Zuckerbildung dem Kleber Beccaria's oder blofs einem seiner näheren Bestandtheile zuzuschreiben sey.

Berzelius [1]), der den Kleber sorgfältiger untersucht hat, als es vor ihm geschehen, hat darin drei ihm wesentliche Substanzen aufgefunden, nämlich:

1) Ein in Alkohol vollkommen unlösliches Pflanzeneiweifs, welches Taddei mit dem Namen *Zimome* belegte. Diese Substanz, mit Wasser durchzogen, hat keine der physikalischen oder äufseren Eigenschaft des Klebers, wiewohl es, nach meinen Versuchen, 72 bis 75 Procent von demselben ausmacht.

trin fast schwarz geworden waren. Das anfangs weifse Stärkmehl nahm aus gleicher Ursache eine graue Farbe an, und besafs, als Kleister, eine Sauerheit, die ihm durch wiederholtes Waschen nicht genommen werden konnte.

1) *Traité de chim. T. V p.* 265. (Lehrb. Bd. III Abth. II S. 365.)

2) Eine kleberartige Substanz (für die Berzelius den Namen Kleber beibehält) welche feucht die äufseren Kennzeichen des Klebers von Beccaria in hohem Grade besitzt und in Wasser fast unlöslich ist. Wir bezeichnen sie mit dem Namen *Glutin*, um sie nicht mit dem Kleber (*Gluten*) Beccaria's zu verwechseln, von dem sie einen Bestandtheil ausmacht, nach meinen Versuchen, nur zu 20 Procent.

3) Eine schleimige Substanz, die ich *Mucin* nennen werde; diese ist vom Glutin hauptsächlich dadurch verschieden, dafs sie in Wasser löslicher ist, und mit siedendem Alkohol eine Lösung giebt, die sich beim Erkalten trübt und daher die Poren des Filtrums verstopft; sie trocknet zu einer körnigen, durchscheinenden, am Glase festsitzenden Masse ein, die sich beim Verbrennen wie eine thierische Substanz verhält. Man kennt sie übrigens nur unvollkommen, und die Zurückhaltung, mit der Berzelius von ihr spricht, rührt wahrscheinlich von der Schwierigkeit her, sie von den andern Bestandtheilen des Klebers zu trennen. Nach meinen Versuchen macht das unreine, aber getrocknete Mucin nur 4 Proc. vom trocknen Kleber aus [1]).

Diefs Mucin war auf folgende Weise erhalten. Feuchter Kleber wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht, die siedend heifse Lösung filtrirt, darauf mit gleichem Volum Wasser vermischt, auf dem Wasserbade bis auf $\frac{1}{16}$ ihres Volums eingedampft, dabei durch Ruhe und weiteren Zusatz von Wasser bei der Abdampfung sich absetzen gelassen, bis die kalte Lösung klar war und von der unlöslichen Substanz abgeschieden werden konnte. Die Eintrocknung dieser Flüssigkeit gab mir das Mucin, mit dem ich mich beschäftigte.

1) Man hat hierunter die Austrocknung an freier Luft bei atmosphärischer Temperatur zu verstehen. Auf dem Wasserbade in der Siedhitze getrocknet, verloren 100 Th. dieses Klebers 8,6 Theile. An Asche lieferten sie ein Procent.

Diefs Mucin hatte folgende Eigenschaften. Im Wasser löste es sich nur unvollständig; der unlösliche Theil besafs die äufseren Kennzeichen des Glutins. Die klare Lösung des Mucins trübte sich beim Erkalten. 100 Th. Wasser schienen mir bei einer ersten Behandlung mit Mucin nur 4 Th. von demselben zu lösen. Die Lösung war neutral gegen Pflanzenfarben. Wasser, das $\frac{1}{30}$ seines Gewichts Mucin gelöst enthielt, ward stark durch Galläpfelaufgufs und Eisenvitriol getrübt, auch von Alkohol, kohlensaurem Alkali und oxalsaurem Ammoniak, nicht merklich dagegen von Ammoniak, Kalkwasser, Barytwasser, neutralem und basisch essigsaurem Blei, Quecksilberchlorid und Kaliumeisencyanür.

Der im Wasser unlösliche Theil des Mucins, welcher ungefähr drei Viertel des Ganzen ausmacht, löst sich in Essigsäure und hinterläfst einen darin fast unlöslichen Rückstand, der, ungeachtet wiederholter Auswaschungen mit Alkohol oder Wasser, so viel von der Säure zurückhält, dafs das von ihm ablaufende Wasser Lackmus röthet. Diefs Resultat hielt mich ab, das Verfahren von Berzelius anzuwenden, der das Mucin durch Essig vom Kleber trennt. Diese in Essig fast unlösliche Substanz giebt mit sehr verdünnter Aetzkalilauge eine braune Lösung, welche sich gegen Reagenzien ganz wie das in Kali gelöste Eiweifs des Glutens verhält.

Das Mucin ist unlöslich in Aether. Seine wäfsrige Lösung fault bald und ist dann alkalisch; im trocknen Zustand ist es an der Luft unveränderlich.

Um zu sehen, ob von den drei Bestandtheilen [1]) des Klebers einer ausschliefslich das Stärkmehl in Zuk-

1) Aufser diesen Stoffen und einer kleinen zufälligen Menge Stärkmehl, von der ich den Kleber nicht befreite, lieferte er mir im frischen Zustand auf 100 Th. seines Pulvers, durch mehrmalige Ausziehung mit Schwefeläther, 3,7 Th. eines fetten, gelben, flüssigen Oels, gemengt mit öligen Krystallen, das bald ranzig wurde und an der Luft zum Theil krystallisirte. 100 Th. Alkohol, von

ker umwandle, setzte ich diese Substanzen einzeln mit der doppelten Menge Stärkmehl und der zur Umwandlung des letzteren in Kleister erforderlichen Menge Wasser zehn Stunden lang auf einem Wasserbade in einer Temperatur von 40° bis 60° R. in Berührung. Eine ähnliche Operation wurde mit dem Kleber selbst vorgenommen.

Hundert Theile Stärkmehl in dem Gemenge mit:

gaben:	Eiweifs.	Glutin.	Mucin.	Kleber.
Dextrin	2	6	15	16 $\frac{1}{2}$
Zucker	$\frac{1}{400}$	1 $\frac{3}{4}$	22	14 $\frac{1}{2}$

Erwägt man die Schwierigkeit, die Bestandtheile des

0,807 Dichte, lösen bei 15° C. ungefähr 1,5 Th. des frischen Oels, und beim Erkalten um einige Grade setzt die Lösung weifses Stearin ab. Sobald das Oel ranzig geworden ist, setzt sich kein Stearin mehr ab. Nicht alles Oel des Weizens hängt dem Kleber an; auch das reinste Stärkmehl, das im Handel vorkommt, enthält es. Um dasselbe zu erhalten löst man das Stärkmehl durch ein sehr kurzes Kochen im zwanzigfachen Gewichte verdünnter Schwefelsäure (1 Säure und 15 Wasser), sondert durch Filtriren und wiederholtes Waschen den ungelösten Rückstand ab, der durch sein Gewicht im trocknen Zustande ein leichtes Mittel giebt, die Reinheit des Stärkmehls in mehrer Hinsicht zu bestimmen. Diesen Rückstand behandelt man mit siedendem Alkohol; die Abdampfung der Lösung liefert ein dickeres, sauerstoffreicheres und in Alkohol löslicheres Oel als sich aus frischem Kleber ziehen läfst. Wenn man, nach Kirchhoff's Vorschrift, das Stärkmehl durch 40stündiges Kochen mit Schwefelsäure in Zucker verwandelt, sieht man diefs Oel auf der heifsen Flüssigkeit schwimmen. Diese Flüssigkeit lieferte mir übrigens nach Filtration einen Rückstand, der dem Alkohol, mit welchem man ihn behandelte, ein festes oder talgartiges Oel abtrat. Diefs Oel machte Fettflecke auf Papier, zeigte eine verworrene Anhäufung prismatischer Krystalle, schmolz bei 45° C., brannte mit weifser rufsender Flamme, verband sich leicht mit ätzendem Kali oder Natron und erlitt durch Destillation nur eine geringe Zersetzung. 1000 Th. Weizenstärke lieferten 5 bis 6 Th. krystallisirten Oels. Kartoffelstärke liefert, auf gleiche Weise behandelt, nur ein Fünftel so viel Oel. (Siehe S. 193.)

Klebers vollständig zu isoliren, so darf man aus obigen Resultaten schliefsen, dafs das Mucin im hohen Grade die Eigenschaft besitzt, bei dem Kirchhoff'schen Verfahren das Stärkmehl in Zucker zu verwandeln, und dafs den übrigen Bestandtheilen des Klebers diese Eigenschaft abgeht.

Diese Versuche sind nicht ohne Nutzen, denn sie berechtigen zu der Vermuthung, dafs man Stoffe in den Pflanzen finden werde, die an Leichtigkeit der Ausziehung und an Fähigkeit zur Umwandlung des Stärkmehls in Zucker, und folglich zur Bildung von Alkohol, das unreine Mucin noch übertreffen. Schon Kirchhoff hat erkannt, dafs die zuckerbildende Eigenschaft des Gerstenklebers sich auf eine gröfsere Menge von Stärkmehl erstreckt als in dem Gerstenkorn enthalten ist, so dafs, wenn man z. B. 1 Th. geschrotenes Malz mit 2 Th. Stärkmehl und 4 Th. Wasser mengt und darauf 14 Th. siedenden Wassers zusetzt, man eine sehr süfse Flüssigkeit bekommt [1]); allein Keiner hat noch eine Berechnung über dieses Product angestellt.

Um den Vergleich zwischen dieser Zuckerbildung auf künstlichem und natürlichem Wege zu verfolgen, mufsten wir versuchen, ob bei dem Keimen eine Temperaturerhöhung stattfinde. Aus den bei der Bereitung des Malzes erhaltenen Resultaten hat man geschlossen, es sey der Fall. Thomson sah Gerste, die zu diesem Behufe aufgehäuft war, ihre Temperatur bis 38° C. erhöhen, wobei sie in Einer Nacht Würzelchen von 13 Millimeter Länge trieb [2]).

1) Schweigger's Journ. Bd. XIV S. 394, und *Traité de chimie de* Berzelius, *T. V p.* 274.

2) *System of Chemistry, T. IV p.* 31. Man bleibt in Ungewifsheit, ob diese 38° die absolute Temperatur der keimenden Körner oder blofs den Temperaturunterschied in den Körnern vor und nach dem Keimen andeuten sollen. Das Resultat wurde ohne Umstechen der Gerste erhalten. Deutlicher drückt der

Da man diese Beobachtung nur bei der Gerste und nur bei diesem Verfahren beobachtet hat, so habe ich versucht sie bei anderen Sämereien zu bestätigen, und zwar durch Anwendung einer viel geringeren Menge als man zur Bereitung des Malzes aufhäuft, wo man mehr als einen Centner Gerste zu einer mehre Zoll dicken Schicht aufschüttet.

Ich liefs 140 Gran Erbsen 24 Stunden lang in Wasser weichen, um sie zur Keimung vorzubereiten, und nachdem sie abgetropft waren, füllte ich mit ihnen eine cylindrische Büchse von etwa 8 Centimeter im Durchmesser und in der Höhe. Die Erbsen wurden durch einen nassen Schwamm feucht erhalten, wodurch zugleich die Luft nicht von der Circulation in ihren Zwischenräumen abgehalten ward. In die Mitte des Gefäfses ward ein Thermometer gesteckt, an dem jeder Grad 14 Millimeter lang war. Damit ich nicht durch die Zeit getäuscht würde, welche das in die Mitte der Erbsen gesteckte Thermometer gebrauchte, um von den Veränderungen der äufseren Luft influencirt zu werden, bestimmte ich die Temperatur der letzteren nur durch ein Thermometer, das in ein mit Wasser gefülltes Gefäfs von gleicher Form und Gröfse wie das mit den keimenden Erbsen getaucht worden war.

Vier und zwanzig Stunden nach diesen Einrichtungen und ehe die Erbsen zu keimen anfingen, war deren Temperatur 0°,6 höher als die des äufseren Thermometers. Nach Ablauf der folgenden 24 Stunden hatten sie gekeimt und ihre Temperatur überstieg die des äufseren Thermometers, das 15° C. zeigte, um einen Grad. In den folgenden fünf Tagen stieg dieser Wärmeüberschufs im Mittel auf 1°,44. In den folgenden neun Tagen waren die Körner mit ihren Blattfederchen versehen und

Verfasser sich aus, indem er sagt, die Gerste habe, als man sie umstach, beim Keimen eine im Mittel 7°,7 höhere Temperatur als die umgebende Luft erlangt.

ihr mittlerer Temperaturüberschufs betrug 0°,87. Einen Monat nach dem Beginn des Versuchs schien nichts mehr mit ihnen vorzugehen; ihr Wärmeüberschufs war auf 0°,6 herabgesunken (das äufsere Thermometer stand auf 15° C.); er blieb indefs noch lange Zeit merkbar, nahm aber ab, wie sich die grünen Theile entwickelten und die Cotyledonen erschöpften.

Versuche, deren Detail ich hier fortlasse, haben mir gezeigt, dafs eine Verletzung der Oberfläche der Körner, die man keimen läfst, die Zerstörung des Sauerstoffgases während ihrer Entwicklung vermehrt, ohne indefs im Anfang weder zu beschleunigen noch zu verzögern, wenn diese Verletzung sich nicht auf den Keim erstreckt [1]).

Ich habe diese Operation bei den Erbsen auf zweierlei Weise vollzogen, einmal indem ich durch Abschneidung eines kleinen Segments den Keim fortnahm oder zerstörte, und das andere Mal, indem ich ein eben so grofses Segment abschnitt ohne dieses Organ zu verletzen. Die auf beiderlei Weise verletzten, aber durchschnittlich von gleichem Gewicht gebliebenen Körner wurden gleichzeitig mit den unverletzten Körnern in die zum Keimen wesentlichen Media versetzt. Die ersteren verbrauchten in gleicher Zeit mehr Sauerstoff als die ganzen Körner; allein die unter den verstümmelten, welche den Keim behalten hatten, verbrauchten mehr Sauerstoff, als die, welche an der gegenüberliegenden Seite verwundet worden waren.

1) Die Zeit des ersten Keimens schien mir durch diese Verletzung weder beschleunigt noch verzögert zu werden; allein nach diesem Zeitpunkt hatten die verstümmelten Erbsen, welche den Keim behielten, sich mehr entwickelt als die unverletzten Erbsen. 14 Tage nach Beginn des Versuchs hatten die ersteren Blattfederchen von 8 Centimeter Länge, die anderen aber nur halb so lange Blattfederchen. Diefs Resultat hing vielleicht von ihrer Aufhäufung, d. h. von der dadurch erregten gröfseren Wärme, her, denn mit einzelnen Körnern habe ich keinen solchen Unterschied erhalten.

Als ich die verstümmelten Erbsen demselben Verfahren unterwarf, durch welches ich bei den ganzen die während des Keimens eintretende Temperaturerhöhung bestimmte, fand ich, dafs die Wärmeentwicklung unter diesen verschiedenen Umständen beinahe Schritt hielt mit dem Verbrauch an Sauerstoffgas, d. h. dafs die ganzen Erbsen, ungefähr einen Viertelgrad Wärme weniger erzeugten als die verstümmelten, und dafs von diesen letzteren diejenigen, welche den Keim behielten, sich bei gleichem Gewichte mehr erhitzten als die, welche dieses Organs beraubt zu seyn schienen. Allein ungeachtet dieser Beraubung verdarben diese nicht in den ersten zehn Tagen des Versuchs, auch unterliefsen sie nicht einige Triebe zu machen.

Die Körner verbrauchten beim Beginne der Keimung weniger Sauerstoffgas als einige Tage später bei mehr vorgeschrittener Keimung. Ihre freiwillige Erwärmung ging gleichen Schritt.

Der sehr beträchtliche Unterschied zwischen meinem Resultat und der von Hrn. Thomson beim Keimen der Gerste beobachteten Wärme hängt hauptsächlich von der weit gröfseren Menge der zur Bereitung des Malzes angewandten Gerste ab, wodurch dann die erzeugte Wärme weniger leicht von den umgebenden Körpern fortgenommen werden konnte. Diese Wärme ruft ein rascheres Wachsthum hervor, welches seinerseits wiederum zu einer neuen Wärmeerregung Anlafs giebt.

Gerste und Weizen, in gleicher Menge und unter gleichen Umständen wie die Erbsen dem Keimen ausgesetzt, erlangten auch fast dieselbe Temperatur wie diese. Der Gang und die Dauer der Resultate haben mit dem früher angeführten so viel Aehnlichkeit, dafs es überflüssig ist sie hier anzugeben.

Der Temperaturunterschied zwischen dem keimenden Samen und der äufseren Luft ist, innerhalb gewisser Gränzen, desto gröfser, je höher die Temperatur der letzteren ist. Als das äufsere Thermometer 15° zeigte,

betrug der gröfste Temperaturunterschied zwischen dem keimenden Weizen und der freien Luft 1°,4; derselbe Unterschied sank aber auf ein Viertel herab, als das äufsere Thermometer 11° zeigte.

Ich habe auch versucht, ob die mit Wasser durchzogenen Erbsen beim Gähren ohne Luft sich erhitzen würden. Zu dem Ende wurde eine Portion Erbsen, die trocken 140 Grm. wog, nach ihrer Aufschwellung im Wasser, in eine luftvolle Flasche gebracht, die in ihren Zwischenräumen enthaltene Luft durch Wasser ersetzt, und die Flasche durch einen eingekitteten Pfropfen verschlossen, durch den ein Thermometer und eine Röhre gesteckt war, letztere, um das beim Gähren gebildete Gas über Quecksilber auffangen zu können. Die Erbsen entwickelten keine merkliche Wärme, wohl aber sehr reichlich Gas.

Ich wiederholte nun denselben Versuch mit einer 19 Mal gröfseren Menge, d. h. mit 2700 Grm., Erbsen, indem ich sie ohne Luft mit Wasser in einen Glasballon einschlofs. Ihre Temperatur stieg höchstens ein Drittelgrad über die der äufseren Luft, welche 16° bis 18° betrug. Dieser Ueberschufs erhielt sich bis zum 12ten Tag, wo die Gase am reichlichsten entwichen; darauf nahm er mit der Entwicklung der Gase allmälig ab. Nach Ablauf eines Monats, da ich die Beobachtungen unterbrach, betrug der erwähnte Temperaturüberschufs ungefähr ein Neuntelgrad.

Diese Resultate zeigen, dafs das Sauerstoffgas der Luft die Hauptursache der beim Keimen entwickelten Wärme ist, dafs man dieselbe aber nicht mit Sicherheit alleinig diesem Gase zuschreiben darf, da die Gährung ohne Luftzutritt ebenfalls eine, obwohl viel schwächere Wärmeerregung veranlafst.

Die Temperaturerhöhung beim Keimen von Samenkörnern, die nicht zu grofsen Massen angehäuft sind, ist zu schwach, als dafs sie mit der künstlichen Wärme, wel-

che bei Zuckerbildung aus Kleber und Stärkmehl angewandt wird, verglichen werden könnte. Allein wir müssen auch erwägen, dafs die Zuckerbildung dem Wärmegrade proportional geht, d. h. dafs, wenn bei dem Keimen einer kleinen Menge Samenkörner weniger Wärme als beim künstlichen Processe entsteht, auch im ersten Falle weit weniger Zucker gebildet wird. Wir müssen auch bemerken, dafs das Stärkmehl bei seiner künstlichen Umwandlung als Kleister zugegen ist, wodurch es sich in einem mehr zertheilten Zustande befindet als im Samenkorn, wo es als *Globulin* vorhanden ist. Ueberdiefs haben wir diese Vergleichungen keineswegs in der hohen Absicht angestellt, mit ihnen eine vollkommene Aehnlichkeit zwischen den Vorgängen der Vegetation und unserer Laboratorien nachweisen zu wollen, sondern blofs, um einige neue Beobachtungen über einige dunkle Punkte der organischen Chemie darzubieten.

XV. *Auszug aus einer Abhandlung über die Wirkung verschiedener Säuren auf Dextrin, Rohr-, Milch- und Mannazucker; von Hrn.* Persoz.

(*Journ. de chim. médicale*, 1833, *p.* 417.)

Der Verfasser beabsichtigt in dieser Abhandlung neue Beweise dafür zu geben, wie innig die chemischen Veränderungen, welche die im Titel genannten Substanzen durch Säuren erleiden, mit den Veränderungen ihres Verhaltens zum polarisirten Licht zusammenhängen. Im ersten Theil untersucht er die Wirkung der Schwefel-, Salpeter-, Chlorwasserstoff-, Wein-, Klee- und Essigsäure auf Rohrzucker, und gelangt dabei zu folgenden Resultaten.

Wenn man bei einer Lösung, die 47 bis 48 Procent Zucker enthält, und bei Untersuchung in einer 150 Millimeter langen Röhre eine Drehung (der Polarisationsebene des durchgelassenen polarisirten Lichts) von 45° nach der Rechten bewirkt, einen Theil des Wassers durch ein Fünftel vom Gewicht des Zuckers an Schwefelsäure ersetzt und die Lösung darauf bis 40° C. erhitzt, bekommt man eine Drehung von 15 bis 16 Grad nach der Linken, und wenn man die Säure fortnimmt, findet man nur Traubenzucker.

Die übrigen Säuren, in aequivalenten Mengen angewandt, geben nicht bloſs dieselben Aenderungen in der Drehung, sondern auch einen analogen Zucker. Der Verfasser wird dadurch zu der Annahme geführt, daſs der Zucker, den man aus verschiedenen Früchten gewinnt, einerlei ist mit dem, den man durch Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker bekommt, weil er wie dieser (der umgeänderte Rohrzucker) die Polarisationsebene nach der Linken dreht. Als eine Anwendung seiner Versuche, beweist der Verfasser durch dieselben, daſs bei der Raffinirung und Fabrication des Zuckers die Gegenwart irgend einer Säure die Hauptursache der Bildung desjenigen unkrystallisirten Zuckers seyn muſs, den man auſser dem durch Wirkung der Wärme entstehenden noch antrifft. Nach Hrn. Persoz bringen die stärksten wie die schwächsten Säuren dieselbe Wirkung hervor.

Im zweiten Theil untersucht er die Wirkung der verschiedenen Säuren auf das aus Kartoffelstärke dargestellte Dextrin. Auch diese Wirkung war mit allen Säuren dieselbe, welche er, gemeinschaftlich mit Hrn. Biot, mit der Schwefelsäure erhalten hatte, d. h. das Drehvermögen des Dextrins, welches anfangs nach der Rechten ging, wurde durch die Wirkung der Säuren geschwächt, ohne indeſs nach der Linken umgekehrt zu werden. Diese Thatsache der Nichtumkehrung der Drehung durch Säuren führt Hrn. Persoz zu dem Schluſs, daſs es nicht Stärkmehl

sey, welches beim Reifen der Früchte in Traubenzucker verwandelt werde, sondern vielmehr Rohrzucker oder eine diesem in ihrer Bildung vorangehende Substanz. Bei dieser Gelegenheit berührt Hr. Persoz die Frage wegen der zuckrigen Gährung, und meint, dafs man sie nur als das Resultat der Einwirkung von der beim Keimen auf Kosten der Luft gebildeten Kohlensäure auf den unter die geeigneten Umstände versetzten Samen ansehen müsse.

Im dritten Theil läfst der Verfasser Schwefel-, Citronen- und Essigsäure auf Milchzucker einwirken, und findet dabei, dafs dieser Zucker, der für sich die Polarisationsebene nach der Rechten dreht, dadurch an Drehkraft in derselben Richtung gewinnt, und dafs er, wenn er so das Maximum der Drehkraft erlangt hat, gährungsfähig ist und Alkohol liefert, wie es für die Schwefelsäure schon von Vogel beobachtet worden. Die Art, wie sich die Säuren gegen Milchzucker verhalten, giebt dem Verfasser Mittel an die Hand verschiedene Erscheinungen bei der Gährung des Milchzuckers, der für sich bekanntlich nicht gährungsfähig ist, zu erklären. Herr Persoz schlägt bei dieser Gelegenheit ein leichtes Mittel zur Benutzung der Molken vor, die in der Schweiz und im Jura bei der Bereitung des Käses in so grofser Menge gewonnen werden. Diefs besteht darin, dafs man die Molken auf die Pinte mit 4 bis 5 Grm. Schwefelsäure versetzen, bis auf zwei Drittel abdampfen und dann die Säure mit Kreide abstumpfen soll. Man erhält so eine süfse Flüssigkeit, die man nur mit einer pafslichen Menge Hefe zu versetzen braucht, um den darin enthaltenen Zucker in Weingeist zu verwandeln [1]).

1) Die Thatsache der Umwandlung des Milchzuckers in einen gährungsfähigen Zucker (Traubenzucker) durch Vermittlung von Säuren, wie Citronen- und Essigsäure, ist noch in sofern interes-

sant, als sie uns eine Erklärung von der Gewinnung des Weingeistes aus gegohrener Milch zu liefern verspricht. Wenn nämlich Säuren, wie die eben genannten, jene Umwandlung des Zuckers zu bewirken im Stande sind, so läſst sich auch mit Grund vermuthen, daſs die Milchsäure unter den geeigneten Umständen dieselbe Fähigkeit besitze. Der dadurch gebildete Traubenzucker würde dann mit einem der übrigen Bestandtheile der Milch, der als Hefe wirkte [denn nur die *ganze* Milch ist es, nach Oseretskowsky (Klaproths Wörterb. Bd. III S. 577), die der geistigen Gährung fähig ist], in Weingeist umgewandelt. So fiele das Paradoxe der Branntweinbereitung aus gegohrener Stutenmilch, wie sie bei den Kalmücken und Tartaren üblich ist, von selbst hinweg. Beiläufig bemerkt, bereiten die Kalmücken diesen Branntwein, indem sie Stutenmilch in Beuteln aus Schaaffellen sauer werden lassen, dann diese, der Buttermilch ähnliche, Flüssigkeit (tartarisch: *Kumis,* kalmückisch: *Tschigan*) einer Destillation unterwerfen, und das erhaltene Product (*Araca*) nochmals rectificiren, wo es dann *Arsa* heiſst. Das Destillationsgeräth ist natürlich sehr einfach. Statt der Blase dient ein halbkugelförmiger eiserner Kessel, der mittelst drei Beinen auf offenem Feuer steht. Er ist durch einen zweiklappigen hölzernen Deckel verschlossen, der in der einen Hälfte zwei und in der andern eine Oeffnung hat. Die letztere dient zum Ein- und Nachfüllen des Tschigans, aus jeder der anderen führt eine gekrümmte Röhre zu einem eisernen Topf, der als Vorlage dient, und in einem Gefäſs mit kaltem Wasser liegt. Jede Röhre ist mit einer besonderen Vorlage dieser Art versehen, so daſs in dem Kühlgefäſse deren zwei liegen. Die Fugen am Deckel werden mit einem Kitt aus Erde und Pferdemist verstrichen. Aus 6 Wedro's Tschigan gewinnen sie 1 Wedro Araca und aus 8 Stof Araca 1 Stof Arsa, d. h. aus 48 Maaſs Tschigan 1 Maaſs Arsa.

Es ist indeſs nicht allein die Stutenmilch, aus welcher die Kalmücken diesen Branntwein bereiten, vielmehr bedienen sich die ärmeren unter ihnen dazu auch der Kuhmilch. Dieser aus Kuhmilch dargestellte Branntwein wird aber nicht Arsa, sondern *Airak* genannt. Der Arsa schmeckt übrigens ekelhaft und branstig, der Araca ist überdieſs bräunlich, der Tschigan hat dagegen einen angenehmen Geschmack. Ich verdanke diese Notizen der Gefälligkeit des Hrn. Professor G. Rose, der auf seiner Reise mit Hrn. v. Humboldt die Bereitung des Arsa zu sehen Gelegenheit hatte, und Proben davon mit nach Berlin gebracht hat. *P.*

Der letzte Theil der Abhandlung betrifft den Mannazucker und dessen Unveränderlichkeit bei Gegenwart von Säuren [1]).

XVI. *Ueber die Wirkungsweise der Salpetersäure auf Eisen; von J. F. W. Herschel.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. LIV p.* 87.)

Legt man einen wohl gereinigten Draht von weichem Eisen in Salpetersäure von 1,399 Dichte, so bräunt er sich augenblicklich, während rothe Dämpfe mit mehr oder minder starkem Aufbrausen entweichen. Bald hört

1) Hier noch gelegentlich die Bemerkung, dafs die HH. Pelouze und Malaguti Rohrzucker, der in Wasser gelöst war, durch 95stündige Digestion bei 95° bis 99° C. gänzlich zerstört und in eine nicht gährungsfähige Substanz verwandelt haben sollen. (*Journ. de chim. méd.* 1833, *p.* 383.)

Ferner finden sich in einem späteren Aufsatz von Hrn. Thinus (*Journ. de Pharm.* 1834, *p.* 295) aufser den bereits bekannten Thatsachen folgende, wie es scheint, neue.

Rohrzucker, bis 110° erhitzt, hat an seinem Vermögen, die Polarisationsebene nach der Rechten zu drehen, in dem Verhältnifs 84 : 60 verloren. Löst man aber diesen unkrystallisirbaren Zucker wieder auf so besitzt er wieder alle Eigenschaften des Rohrzuckers.

Durch langes Kochen einer Lösung des Zuckers haben die HH. Pelouze und Malaguti denselben in Traubenzucker verwandelt (also nicht in eine gährungsunfähige Substanz, wie eben gesagt ward).

Der Honig besteht bekanntlich aus zwei Theilen, einem krystallisirbaren und einem unkrystallisirbaren. Der erste dreht die Polarisationsebene nach der Rechten, der unkrystallisirbare nach der Linken, ähnlich dem was Hr. Biot beim Traubenzukker gefunden, der, einmal krystallisirt, auch in Lösungen ein Drehvermögen nach der Rechten besitzt, vor der Krystallisation aber die Polarisationsebene nach der Linken dreht. (S. Annal. Bd. XXVIII S. 165.)

dieses aber wieder auf, und dann nimmt das Eisen sogleich seinen Metallglanz wieder an, und behält ihn, so lange es darin liegen bleibt. Das so behandelte Eisen, welches Hr. H. *präparirtes* Eisen nennt, kann man aus der Säure nehmen, der Luft aussetzen, in Wasser oder Ammoniakflüssigkeit tauchen, kann es sowohl in der Luft als in der Säure (sanft) mit Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Glas und mehren anderen Substanzen berühren, ohne dafs es seine Eigenschaft, von Salpetersäure angegriffen zu werden, wieder erlangt. Reibt man dagegen die Oberfläche heftig, so dafs ein inniger Contact stattfinden kann, schabt man es z. B. mit der scharfen Kante eines Glasstücks ab, so wird der präparirte Zustand zerstört, und wenn man es nun in die Säure taucht, bekommt man ein abermaliges Aufbrausen, dem jedoch eine gänzliche Wirkungslosigkeit und ein Wiedererscheinen des Metallglanzes, kurz eine vollständige Erneuerung des präparirten Zustandes folgt.

Berührt man andererseits präparirtes Eisen in der Luft oder in der Säure mit Kupfer, Zink, Zinn, Wismuth, Antimon, Blei oder nicht präparirtem Eisen, so wird der präparirte Zustand zerstört und die Wirkung der Säure fängt wie gewöhnlich mit Aufbrausen an.

Legt man einen präparirten, etwas langen und mit Säure benetzten Eisendraht auf eine Glastafel und berührt eins seiner Enden mit Kupfer, so sieht man ihn auf der Oberfläche braun werden, nicht augenblicklich und überall, sondern in einiger Zeit, und, wenngleich rasch, fortschreitend von dem berührten Ende aus. Wenn diese Bräunung bei ihrem Fortschreiten an einer Biegung des Drahts auf einen daran hängenden Tropfen Säure stöfst, so findet ein Aufbrausen und eine gänzliche Zerstörung der Säure statt. Berührt man aber den Draht, wenn er in der Säure befindlich ist, so beginnt die Wirkung augenblicklich auf der ganzen Länge.

Stellt man diese Versuche mit wenig Säure an und

wiederholt sie oft, so wird die Säure unfähig das Eisen in den präparirten Zustand zu versetzen. Diefs rührt, wie es scheint, theils von der entwickelten Wärme, theils von der Gegenwart des Salpetergases her, denn wenn man reine Säure bis zur Annahme einer grünen Farbe mit diesem Gase anschwängert, so findet man sie unfähig, das Eisen in den präparirten Zustand zu versetzen. Eisen, welches in die so imprägnirte Säure gelegt wird, bewirkt, bis zu seiner gänzlichen Zerstörung, ein lebhaftes Aufbrausen.

Präparirtes Eisen fällt aus einer Lösung des salpetersauren Kupfers nichts; berührt man es aber in der Lösung mit einem Stück Kupfer, so belegt sich seine Oberfläche sogleich mit einer dicken Schicht metallischen Kupfers.

Zwischen dem wirksamen und unwirksamen Zustand der Säure giebt es intermediäre Zustände, in welchen sie Eisen mehr oder weniger schwierig in den präparirten Zustand versetzt, das Aufbrausen mehr oder weniger lange anhält. In diesen intermediären Zustand zeigt sie zuweilen folgende recht merkwürdige Erscheinung. Die Wirkung hört für einen Augenblick auf, beginnt dann auf's Neue, hört wieder auf und so fort; solche convulsive Intermittenzen folgen einander zuweilen ziemlich langsam in Zwischenräumen von 0,5 oder oder 0,4 Secunden, zuweilen aber mit ungemeiner Schnelligkeit, so dafs man sie nicht mehr zählen kann. Wenn sie langsam geschehen, so sieht man, dafs das Aufhören der Wirkung sich von einem Ende des Drahts zum andern *fortpflanzt*, ohne dafs man indefs immer sagen könnte, aus welchem Grunde die Wirkung an einem Ende eher als an dem andern aufhört.

Zuweilen geschieht es, dafs das Eisen, ohne gerade lebhaft zu wirken, nicht aufhört eine braune Oberfläche zu haben, die Säure in seiner Umgebung zu färben und Gasblasen zu geben. Dieser langsamen Wirkung läfst sich augenblicklich auf eine sonderbare Weise Einhalt

thun. Man zieht nämlich das Eisen aus der Säure, hält es einen Augenblick in der Luft und läfst es dann plötzlich mit einen kleinen Stofs wieder hineinfallen. Nach einer halben Secunde sieht man es gewöhnlich seinen vollen Glanz annehmen. Noch sicherer läfst sich dasselbe bewirken, wenn man das Eisen, ohne es aus der Säure zu ziehen, mit einem dünnen Platinblech berührt. Die Berührung des Platins (und in gewissen Fällen auch die des Silbers) übt eine umgekehrte Wirkung als die des Zinks u. s. w. aus. Bedient man sich daher einer Platinschale oder einer Porcellanschale, auf deren Boden ein Stück Platin gelegt ist, so gelingt die Zubereitung des Eisens nicht nur mit concentrirter Säure, sondern auch mit einer schwachen, welche die Hälfte ihres Gewichts Wasser enthält. Wendet man eine noch verdünntere Säure an, so ist die Zubereitung des Eisens nicht mehr möglich, selbst bei innigem Contact mit Platin; schüttet man aber Säure hinzu, so nimmt das Eisen seinen vollen Glanz an und ist präparirt.

Einmal präparirt, widersteht das Eisen vollkommen einer Säure von gleichem Grade der Verdünnung und selbst einer noch schwächeren. Diefs beweist, dafs die Erscheinungen nicht blofs vom Mangel an dem zum Gelösthalten des erzeugten salpetersauren Eisenoxyds erforderlichen Wassers herrühren, sondern vielmehr von einem *permanenten elektrischen Zustand der Oberfläche des Metalls.* Diese Betrachtungsweise wird durch folgende Versuche bestätigt.

Ein Eisendraht wurde erwärmt und um seine Mitte eine kleine Zone Wachs angebracht, um ihn in zwei Stücke zu theilen. Als dieser Draht in concentrirte Säure getaucht wurde, hörte die Wirkung gleichzeitig an beiden Hälften auf. Berührte man darauf das eine Ende mit Kupfer, so erneute sie sich auch gleichzeitig an dem andern. Im noch präparirten Zustande verharrend, zog man das Eisen mittelst eines an dem Wachse befestigten

Glasstabes heraus und berührte es *in der Luft* an einem Ende. Die Wirkung begann wie gewöhnlich am berührten Ende und durchlief die ganze Hälfte des Drahts; allein beim Wachse hielt sie ein, so dafs man eine gebräunte und eine metallisch glänzende Hälfte hatte.

Ein in Bogen gekrümmtes Stück Eisen, das auf angegebene Weise durch Wachs getheilt war, wurde präparirt und darauf bis zu zwei Drittel seiner Länge herausgezogen, so dafs nur der gröfsere Theil seiner einen Hälfte (*A*) eingetaucht blieb. In dieser Lage wurde die andere Hälfte (*B*) in der Luft mit Kupfer berührt. Die Wirkung pflanzte sich bis zum Wachse fort und hielt dort ein. Nun wurde das Ende (*B*) schnell so weit herabgeführt, dafs es die Oberfläche der Säure berührte. Sogleich begann die Wirkung auf der Hälfte (*A*), welche man eingetaucht erhielt, und welche bis zu diesem Moment ihren Glanz behalten hatte.

Das präparirte Eisen widersteht noch der Säure, wenn sie auf eine für die Hand unerträgliche Temperatur gebracht ist, aber nicht mehr, wenn sie siedet. Läfst man es in sehr heifse Säure fallen, so widersteht es einige Augenblicke und darauf fängt es an ein heftiges Aufbrausen zu erregen. Nie habe ich, wie Hr. Braconnot[1]), gefunden, dafs Eisen in siedender Salpetersäure unoxydirt bleibt; vielleicht war aber seine Säure concentrirter als die meinige. Andererseits habe ich gefunden, dafs Säure von 1,399 Dichte, sie sey kalt oder siedend heifs, weder auf *angelassenen Stahl* noch auf den zu Uhrfedern angewandt werdenden Stahl einwirkt. Man kann sie beliebig lang mit diesen Federn sieden, ohne die geringste Wirkung hervorzubringen. Sehr sonderbar scheint es mir aber, dafs Stahl, welcher die gröfste Härte erhalten hat, so dafs er der Feile vollkommen widersteht, sich ganz anders verhält. Er wird von heifser Säure mit ungemeiner Heftigkeit angegriffen, und von derselben Säure kalt selbst noch ziemlich leicht. Wenn aber die Säure kalt ist, prä-

1) Annalen, Bd. XXIX. S. 174.

parirt und bräunt er sich leicht, wie Eisen bei Berührung durch Zink, jedoch langsamer und so zu sagen mit Widerstand. Wenn man ihn aber präparirt und abwechselnd mehrmal hinter einander berührt, so entgeht er zuletzt den Intermittenzen der Wirkung, erhitzt sich und stöſst Gas in Wirbeln aus, ohne daſs man im Stande ist, das Aufbrausen zu beruhigen [1]).

XVII. *Regelmäſsig intermittirendes Leuchten des Phosphors; von P. S. Munck af Rosenschöld.*

Eine kleine Flasche, welche etwas Phosphor enthielt, wurde eine Zeit lang als Feuerzeug gebraucht. Weil der Pfropf nicht genau schloſs, zog der Phosphor, welcher zum Theil oxydirt war, Wasser an und zündete nicht mehr. Ohne den Pfropf wegzunehmen lieſs ich die Flasche unangerührt stehen, und bemerkte darauf zufällig, daſs sie dann und wann im Dunkeln ein ziemlich intensives Licht von sich gab. Dieses Phänomen machte mich aufmerksam, und bald nahm ich wahr, daſs sich das Leuchten ganz regelmäſsig zu jeder siebenten Secunde wiederholte. Ich überzeugte mich nachher, daſs dieses intermittende Leuch-

1) Am Schlusse dieses Aufsatzes bemerkt Hr. Herschel, daſs er erst nach Beendigung seiner Versuche die Abhandlung von Keir: *Experiments and observations on the dissolution of metals in acids and their precipitations*, in den *Philosophic. Transact.* 1790 (übersetzt in Schweigg. Journ. Bd. LIII S. 151), welche ähnliche Thatsachen in Betreff des Verhaltens der Salpetersäure zum Eisen enthält, habe kennen gelernt; die analogen, ja zum Theil ganz gleichen Erfahrungen von Wetzlar (Schweigg. Journ. Bd. XLIX S. 470, Bd. L. S. 88 und 129, und Bd. LVI S. 206, und Berzelius Jahresbericht, No. VIII S. 104) und Fechner (Lehrbuch des Galvanismus, S. 416, Schweigg. Bd. LIII S. 151) scheinen ihm dagegen ganz unbekannt geblieben zu seyn. *P.*

ten von der Temperatur abhängig war; denn so wie die Luft in dem geheizten Zimmer erkaltete, zeigte sich auch das Licht nach immer längeren Zwischenzeiten. Nahm ich die Flasche in die warme Hand, wurde das Leuchten immer häufiger und zuletzt beinahe continuirlich. Als ich dieses sonderbare Phänomen bei verschiedenen Temperaturen untersuchte, fand ich, dafs sich der Schein bei 11° ½ C. nach 34 bis 37 Secunden und bei 7° ½ C. nach 59 bis 65 Sec. wiederholte. In einem kalten Zimmer, wo die Temperatur nur 4° betrug, zeigte sich das Licht das erste Mal nach 166, das zweite nach 175 und das dritte nach 180 Secunden. Bei einer anderen Gelegenheit waren die Zeitintervallen, binnen welchen das Licht wieder erschien, 14 bis 17 Sec. bei 13° ½, 19 bis 22 Sec. bei 12° ½ und 23 bis 24 Sec. bei 12°. Das Licht schien bei niedrigeren Temperaturen auch schwächer zu werden, wurde aber doch bei einer und derselben Gelegenheit und Temperatur bald stärker, bald schwächer. Bisweilen blieb es ganz und gar aus, und zeigte sich dann erst wieder nach doppelt so vielen Secunden. Wurde der Pfropfen herausgenommen, verschwand dieses regelmäfsige Leuchten, erschien aber wieder, als die Flasche eine Zeit lang zugeschlossen gestanden. Um den Einflufs der äufseren Luft auf das Phänomen weiter nachzuspüren, wurde der Pfropfen mit geschmolzenem Lack umgeben; das Leuchten verschwand bald gänzlich, und nach dieser Zeit hat es mir nicht gelingen wollen, das Phänomen wieder hervorzubringen.

XVIII. *Auszug einer Abhandlung über die Producte bei Destillation der Aepfelsäure; von Hrn. Pelouze.*

(*L'Institut*, *No.* 52 *p.* 152.)

Unterwirft man die Aepfelsäure auf einem Marienbade bei 176° C. der Destillation, so zerfällt sie vollständig in Wasser und zwei brenzliche Säuren, ohne dafs sich die geringste Spur von Kohle oder irgend einem Gase abscheidet. Man sieht an den Wänden der Retorte eine farblose Flüssigkeit übergehen, die bald zu schönen prismatischen Krystallen gesteht. Die zweite Säure als weniger flüchtig folgt ihr nur von weitem und bleibt gröfstentheils am Boden der Retorte in Gestalt einer sehr reichlichen krystallinischen Masse. Hr. Ampère hat mir vorgeschlagen, die erste, flüchtigere Säure *acide maléalique* oder *maléique*, die andere *acide para-maléalique* oder *para-maléique*, und die Salze derselben *maléates* und *para-maléates* zu nennen. (Bekanntlich heifst man im Französischen die Aepfelsäure *acide malique*, und deren Salze *malates;* — was die deutsche Benennung dieser beiden neuen Säuren betrifft, so mag bis Weiteres die acide maláque *Meta-Aepfelsäure* und die acide para-maléique *Para-Aepfelsäure* genannt seyn).

Die Meta-Aepfelsäure krystallisirt aus einer wäfsrigen Lösung und besteht aus 4 At. Kohle, 2 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff, aufser 1 At. Wasser, das sie bei Sättigung oder mehren successiven Destillationen verliert. Die Para-Aepfelsäure hat dieselbe Zusammensetzung, aber man kann ihr, wenn man sie nicht zerstören will, das eine Atom Wasser nicht anders nehmen als durch Verbindung mit Basen.

Wenn man die Retorte, welche die Aepfelsäure ent-

hält, statt sie nur bis 176° C. zu erwärmen, so rasch wie möglich auf die Temperatur 200° C. bringt und darin erhält, so bilden sich noch dieselben Producte; allein die flüchtigere Säure, d. h. die Meta-Aepfelsäure, bildet sich alsdann in gröſserer Menge als die andere. Geht man aber nicht über 150° hinaus, so erhält man so zu sagen nur Wasser und Para-Aepfelsäure; allein die Reaction ist alsdann ungemein langsam. Diese Thatsachen finden ihre Erklärung in folgenden:

Die Krystalle der wasserhaltigen Meta-Aepfelsäure erhitzt, schmelzen gegen 130° C. und beginnen zu sieden bei 160°. Sie zersetzen sich dann in Wasser und wasserfreie Meta-Aepfelsäure, welche dieselbe Zusammensetzung wie in den Salzen hat. Geschieht die Destillation rasch, und in einer Retorte, deren Hals stark geneigt ist, so daſs die Destillate nicht zurückflieſsen können, so besteht der Rückstand nur aus einigen Spuren farbloser Krystalle von Para-Aepfelsäure. Erhält man dagegen die Meta-Aepfelsäure, statt sie bis 160° C. zu erhitzen, etwas über ihrem Schmelzpunkt, so wandelt sie sich nach und nach in Krystalle von Para Aepfelsäure um, und da diese letztere erst bei 200° C. schmilzt, so kann man das Gefäſs, welches die neuen Krystalle enthält, bis zu diesem Punkt erhitzen, ohne daſs dieselben verschwinden. Diese isomere Umänderung stellt sich auch und selbst rascher ein, wenn man Meta-Aepfelsäure in einer sehr langen und engen Röhre siedet, so daſs das entweichende Wasser gezwungen ist unaufhörlich auf die Säure zurückzuflieſsen. Die nämliche Umwandlung findet endlich statt in einer an beiden Enden geschlossenen Röhre.

Meta-Aepfelsäure. Die wasserhaltige Meta-Aepfelsäure bildet Krystalle, die von einem Prisma mit rhombischer Basis abzuweichen scheinen. Sie ist geruchlos, schmeckt anfangs sauer, hinterher widerlich, ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, fällt Kalkwasser nicht, bildet aber in Barytwasser einen Niederschlag, der sich bald

n kleine Krystallblättchen umändert. Essigsaures Blei in die sehr verdünnte Lösung der Meta-Aepfelsäure geschüttet, bewirkt einen weifsen unlöslichen Niederschlag, welcher sich in einigen Augenblicken in sehr niedliche glänzende Blättchen von glimmerartigem Ansehen umwandelt. Die Verbindungen der Meta-Aepfelsäure mit Kali, Natron und Ammoniak sind sehr löslich und leicht krystallisirbar. Das Kupfer- und Eisensalz sind weniger löslich. Die meta-äpfelsauren Salze mit Pflanzenalkalien zur Basis sind im Allgemeinen sehr wohl krystallisirbar und löslich. Das Bleisalz ist neutral und enthält drei Atome Wasser, die es leicht durch Wärme verliert. Schwefelwasserstoff scheidet die Meta-Aepfelsäure daraus ab.

Para-Aepfelsäure. Diese Säure unterscheidet sich von der Meta-Aepfelsäure durch eine grofse Menge von Eigenschaften. Sie erfordert zu ihrer Lösung etwa 200 Th. Wasser, während die andere dazu nur ein dem ihrigen gleiches Gewicht nöthig hat. Sie krystallisirt in Prismen, die, weil sie gestreift sind, sich schwer bestimmen lassen; sie fällt Kalk-, Baryt- und Strontianwasser nicht, und bildet in der Kälte in essigsaurem Blei einen Niederschlag, welcher nicht wie der meta-äpfelsaure krystallisirt. Unter allen ihren Kennzeichen ist aber das Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd am merkwürdigsten. Ein Theil Para-Aepfelsäure, in mehr als 200 000 Th. Wasser gelöst, bildet in salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der, ungeachtet der grofsen Masse Flüssigkeit, sehr sichtbar ist, und der durch Salpetersäure fortgenommen wird. Diese Unlöslichkeit, wiewohl an sich schon ungeheuer, wird noch gröfser, wenn man statt der freien Para-Aepfelsäure die an Basen gebundene anwendet. Sie ist dann so grofs, dafs die abfiltrirte Flüssigkeit nicht die geringste Trübung von Chlorwasserstoffsäure erfährt, und doch ist das Chlorsilber wahrscheinlich von allen Salzen das unlöslichste.

Die para-äpfelsauren (maléates), Kupfer- und Eisen-

salze sind auch sehr wenig löslich, das erste ist fleischfarben, im Ansehen mit dem bernsteinsauren Eisenoxyd zu verwechseln. Das para-äpfelsaure Kali krystallisirt strahlenförmig in prismatischen Blättchen, und ist, wie das Natron- und Ammoniaksalz, sehr löslich. Das paraäpfelsaure Bleioxyd hat genau die Zusammensetzung und den Wassergehalt des meta-äpfelsauren; Schwefelwasserstoffgas scheidet auch aus ihm die Säure ab.

XIX. *Wiederholte Untersuchung einiger Kupfersalze; von C. Brunner.*

Vor einigen Jahren beschrieb ich (diese Ann. Bd. XV. S. 476) mehrere basische Kupfersalze. Berzelius führt das Resultat dieser Untersuchung in seinem 10. Jahresberichte, S. 147, an, mit einigen Zweifeln über die Richtigkeit meiner Angabe begleitet. In dem darauf folgenden 11. Jahrgange, S. 176, giebt er uns Kenntnifs von einer von ihm selbst unternommenen Untersuchung eines dem einen der von mir beschriebenen ganz ähnlichen Salzes, welche ihm solche Resultate geliefert haben, die mit den meinigen fast vollkommen übereinzustimmen scheinen. Er zieht aus seinen Versuchen zuletzt den Schlufs, dafs das aus dem schwefelsauren Kupferoxyd durch Kali niedergeschlagene basische Salz ein Gemenge zweier unlöslichen Verbindungen seyn müsse.

Vor Kurzem fand ich mich veranlafst, zur Wiederholung jener Versuche, die oben beschriebenen Salze noch einmal zu analysiren, und dabei vorzüglich zu bestimmen, ob dieselben identisch darstellbar oder zufällige, und daher nicht durch Formeln auszudrückende Gemenge seyen.

Ich erhitzte zu diesem Ende eine Auflösung von kry-

stallisirtem schwefelsauren Kupferoxydkali im Wasserbade nahe zum Kochen. Es schied sich eine Quantität des früherhin, Bd. XV S. 477, beschriebenen hellgrünen Salzes in kleinen Krystallen aus, die in der Flüssigkeit zu Boden sanken. Als diese Ausscheidung nicht mehr zunahm, wurde das Salz auf einem Filtrum gesammelt, mit wenig kaltem Wasser abgespült und durch Pressen zwischen Fliefspapier von der anhängenden Flüssigkeit befreit. Eine Probe des so ausgetrockneten Salzes wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Chlorbaryum die Schwefelsäure daraus niedergeschlagen. Hierauf wurde, nach Entfernung des Baryts mittelst Schwefelsäure, durch Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt, und dieser Niederschlag, nach gehörigem Auswaschen, zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem, dann mit reinem Wasser in Salpetersalzsäure gelöst, die Auflösung von dem ausgeschiedenen reinen Schwefel abfiltrirt und durch vorsichtiges Abdampfen die Salpetersäure entfernt, dann der wieder in Wasser gelöste Rückstand in kochende Aetzkalilauge getragen. Das abgeschiedene Kupferoxyd auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen und im Platintiegel geglüht, wobei die Oxydation des durch Verbrennen des Papieres reducirten Kupfers durch die bekannten Mittel bewerkstelligt, und das Gewicht der Asche des Filtrums beim Wägen abgezogen wurde.

Die mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagene Flüssigkeit wurde auf gelindem Feuer zur Trockne verdampft, und das erhaltene schwefelsaure Kali in einem Platinschälchen anhaltend geglüht, dann nach dem Erkalten gewogen.

Auf solche Art wurde für 100 Theile Salz folgende Zusammensetzung gefunden:

Kupferoxyd	38,867
Schwefelsäure	40,276
Kali	11,831
Wasser (als Verlust)	9,026
	100,000.

Dieses Resultat kommt dem früher erhaltenen sehr nahe, und pafst gut zu der damals angegebenen Formel $\dot{Cu}^4 \dot{K} \dddot{S}^4 \dot{\bar{H}}^4$, die man übrigens, ohne Veränderung der einzelnen Werthe, noch auf mehrere Arten umändern kann. Der Berechnung nach würde dieselbe geben:

Kupferoxyd	39,440
Schwefelsäure	39,875
Kali	11,734
Wasser	8,951

Es wurden hierauf von dem nämlichen Salze 5,935 Grm. fein zerrieben, und vier Mal, jedesmal mit ungefähr einem Pfunde Wasser gekocht. Schon die dritte Abkochung reagirte nicht mehr mit Cyaneisenkalium. Das zurückgebliebene Salz wog 1,204. Es gab, auf die nämliche Art wie das vorige zerlegt:

Kupferoxyd	64,674
Schwefelsäure	15,837
Wasser	19,489

Eine Wiederholung dieser Analyse mit einer besonders bereiteten Probe gab:

Kupferoxyd	66,03
Schwefelsäure	18,11
Wasser	15,86.

Aus diesen letzteren, mit den früheren Versuchen eben so wenig als unter einander selbst übereinstimmenden Resultaten glaube ich schliefsen zu können, dafs das *ausgekochte* Salz ein unbestimmtes Gemenge zweier basischen Salze sey, welche von einander zu trennen ich kein Mittel kenne.

XX. *Lage des nordamerikanischen Magnetpols.*

Unsere Kenntniſs von der Lage dieses Pols oder desjenigen Punkts, wo in Nordamerika die magnetische Axe die Erdoberfläche schneidet, die Neigungsnadel also lothrecht steht, hat im Laufe der Zeit verschiedene Berichtigungen erfahren.

Aus älteren Angaben und der daraus abgeleiteten östlichen Bewegung dieses Pols bestimmte Hansteen früher die Lage desselben für das J. 1830 =69° 30′ N.Br. und 87° 19′ W.L. von Greenw.

Späterhin, nachdem die auf Parry's zweiter Reise, im J. 1822 und 1823, gemachten Beobachtungen bekannt geworden, gab er sie als muthmaſslich =71° bis 72° N.Br. und 99° W.L. von Greenw. an.

Auf seiner dritten Reise, im J. 1824 und 1825, beobachtete Parry zu Port-Bowen die

Neigung	88° 1′	unter	73° 14′	N.Br.	und	88° 55′	W.L
-	88 2	-	73 6	- -	-	91 20	- -
-	88 8	-	73 9	- -	-	89 1	- -

und setzte darnach die Lage des nordamerikanischen Magnetpols =70° N.Br. und 90° W.L., hinzufügend, daſs dieser Pol seit dem J. 1819 um 1° 6′, also jährlich 11′ *ostwärts* forgerückt sey, wie es Hansteen's Theorie erfordere.

Die neueste Angabe verdanken wir Kapitain Roſs, der während seiner gefahrvollen und für die Wissenschaften leider ziemlich unfruchtbaren Reise (1829 bis 1833) die Neigung an einem Punkt beobachtete, wo sie bis auf eine Minute vertical war. Dieser Punkt lag unter 70° 5′ 17″ N.Br. und 96° 45′ 18″ W.L. von Greenw. (*Phil. Mag, Ser. III Vol. IV p.* 222.) Als sehr genau darf indeſs auch diese Angabe, wegen der Schwierigkeit, die lothrechte Stellung der Nadel scharf zu bestimmen, wohl nicht gehalten werden.

XXI. *Ueber das Stickstoffbenzid; von E. Mitscherlich.*

Wenn Nitrobenzid (=12C10H2N4O) mit Kalkerde destillirt wird, so wird nur ein höchst unbedeutender Theil davon zersetzt; eine wässerige Kaliauflösung wirkt gleichfalls nur wenig darauf ein, löst man das Kali in Alkohol auf und setzt eine Auflösung von Nitrobenzid in Alkohol hinzu, so findet beim Erwärmen derselben eine rasche Einwirkung statt. Es bildet sich ein Kalisalz, welches jedoch nicht Salpeter ist, und eine Verbindung, auf welche ein Ueberschufs von Kali weiter nicht einwirkt; unterwirft man die rothe Auflösung der Destillation, so geht zuletzt eine rothe Substanz über, welche beim Erkalten in grofsen Krystallen anschiefst; legt man sie auf Löschpapier, um die Flüssigkeit, welche mit übergegangen, aufsaugen zu lassen, und löst sie dann in Aether auf, so erhält man sie beim Verdampfen des Aethers in grofsen, gut ausgebildeten rothen Krystallen.

Diese Substanz ist leicht löslich in Aether und Alkohol; beim Verdampfen des Alkohols oder Aethers bleibt sie in grofsen Krystallen zurück; kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf, nur so viel, dafs es etwas gefärbt erscheint; beim Erkalten wird die Auflösung trübe. Sie ist in Ammoniak, in einer concentrirten Kaliauflösung und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure sehr wenig löslich; in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sie sich dagegen auf, und wird beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser daraus gefällt. Wird die Auflösung in Schwefelsäure erhitzt, so findet eine Zersetzung statt, Kohle setzt sich ab und schweflichte Säure entwikkelt sich. Mit Kali, wie concentrirt auch die Auflösung

seyn mag, läſst sie sich ohne Zersetzung destilliren, eben so mit Kalkerde.

Bei 65° schmilzt sie, bei 193° kocht sie und läſst sich, ohne daſs sie zersetzt wird, überdestilliren. Die geringe Menge, welche ich von dieser Substanz besaſs, hat mich abgehalten, das specifische Gewicht derselben im gasförmigen Zustande zu bestimmen. Die Dämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzen sich, ohne sich zu entzünden oder zu verpuffen, wie dieses bei den Verbindungen, welche man durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzin und das Naphthalin erhält, der Fall ist, und welche Stickstoff und Sauerstoff enthalten.

0,402 Grm. der Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,1565 Grm. Kohlensäure, worin 0,320 Grm. Kohlenstoff, und 0,198 Grm. Wasser, worin 0,02197 Grm. Wasserstoff enthalten ist; darnach enthalten 100 Theile 79,5 Proc. Kohlenstoff und 5,46 Wasserstoff.

0,4055 Grm. gaben 1,155 Grm. Kohlensäure, worin 0,3196 Grm. Kohlenstoff, und 0,199 Grm. Wasser, worin 0,02207 Grm. Wasserstoff enthalten ist; darnach enthalten 100 Th. 78,82 Kohlenstoff und 5,44 Wasserstoff.

0,5025 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, indem durch Glühen von kohlensaurem Bleioxyd zuerst die atmosphärische Luft und am Ende der Operation das Stickstoffgas ausgetrieben wurde, 58½ C.C. Stickstoffgas von 19°½ bei 772^{mm},00 corr. Barometerstande, also 56,3 C.C. von 0° und bei 760^{mm} B. oder 0,0715 Grm. Stickstoff; darnach sind in 100 Theilen 14,23 Stickstoff enthalten.

0,25275 Grm. gaben 33 C.C. Stickstoffgas von 19° bei 770^{mm},5 corr. B., also 31,2 Stickstoffgas von 0° bei 760^{mm} B. oder 0,0396 Grm. an Stickstoff; darnach sind in 100 Theilen 15,67 Theile Stickstoff.

Nimmt man aus diesen Zahlen das Mittel, so giebt die Untersuchung für 100 Theile der Substanz:

79,16	Kohlenstoff
5,45	Wasserstoff
14,95	Stickstoff
99,56.	

Die nach einem einfachen Verhältnifs berechnete Zusammensetzung, welche der gefundenen so nahe kommt, dafs sie als die richtige anzusehen ist, ist folgende:

Kohlenstoff	=79,30	=12C
Wasserstoff	= 5,30	=10H
Stickstoff	=15,40	= 2N.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Körpers mit den Nitrobenzid, so hat sich 4 Maafs Benzingas =12C12H mit 2 Maafs Stickstoffoxydul 2C1O verbunden, und aus der Verbindung ist 1O+2H als Wasser ausgeschieden; es ist also Nitrobenzid, dem der Sauer stoff entzogen worden ist.

XXII. *Ueber Benzoëschwefelsäure; von E. Mitscherlich.*

Concentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, und verschiedene andere concentrirte Säuren lösen die Benzoësäure leicht auf, welche beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser gröfstentheils sich wieder aussondert. Setzt man dagegen zu wasserfreier Schwefelsäure Benzoësäure hinzu, so verbindet sie sich damit, unter Entwicklung von Wärme, zu einer zähen durchscheinenden Masse, indem Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht und eine eigenthümliche Verbindung gebildet wird. Bei einem Ueberschufs von Benzoësäure scheidet sich Benzoësäure, wenn man die zähe Masse auflöst, aus; mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, bleibt die neue Säure mit Baryterde verbunden in der Flüssigkeit aufgelöst.

Setzt man zu der filtrirten Auflösung Chlorwasserstoffsäure hinzu, so krystallisirt eine Verbindung der Baryterde mit der Säure in schönen Krystallen aus der Flüssigkeit heraus, welche man, da sie viel leichter im warmen Wasser löslich ist, wovon ein Theil bei 20° 20 Theile zu seiner Auflösung bedarf, durch Umkrystallisiren rein erhalten kann.

Diese Krystalle reagiren sauer und verändern sich nicht an der Luft; mit rauchender Salpetersäure oder anderen oxydirenden Substanzen, wodurch z. B. weinschwefelsaure Salze zerlegt werden, behandelt, wird die Schwefelsäure nicht frei, welches auch zu erwarten war, da, wie bekannt, auch die benzoësauren Salze und die Benzoësäure nicht dadurch oxydirt werden. Bis 200° erhitzt, verloren 5,4405 Grm. des Barytsalzes 0,523 Grm. Wasser; 100 Th. des Rückstands waren daher mit 10,63 Th. Wasser verbunden gewesen. Nach der Untersuchung, welche ich sogleich anführen werde, verhält sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Baryterde wie 1 : 3. Jenseits dieser Temperatur erhitzt, ging kein Wasser mehr über; die Zersetzung der Säure tritt erst bei einer viel höheren Temperatur ein. Zur Untersuchung der Säure wurde das Barytsalz angewandt, welches bei 200° wasserfrei dargestellt worden war.

1,705 Grm. des Barytsalzes mit Schwefelsäure gefällt, gab 0,737 Grm. schwefelsaurer Baryterde; darnach gaben 100 Th. 43,22 Th. schwefelsaurer Baryterde, worin 14,87 Schwefelsäure enthalten sind.

1,812 Grm. des Barytsalzes gab, mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natron [1]) geglüht,

1) Ich habe die Natronsalze den Kalisalzen vorgezogen, weil man das kohlensaure Natron leicht rein von Kieselsäure erhalten kann. Die schwefelsaure Baryterde erhält man jedoch bei diesen Versuchen selbst durch langes Auswaschen nie rein. Geglüht backt sie stets zusammen; reibt man die zusammengebackene Masse mit Wasser an, so reagirt das Wasser basisch, enthält

beim Auflösen der Masse in Wasser und Sättigen mit Salpetersäure, 0,776 Grm. schwefelsauren Baryt als Rückstand, welche Menge 42,82 Th. schwefelsaurer Baryterde oder 14,71 Proc. Schwefelsäure entspricht; die filtrirte Auflösung, mit salpetersaurer Baryterde gefällt, gab 0,7895 Gramm schwefelsaurer Baryterde; diese entspricht 43,57 Procent schwefelsaurer Baryterde oder 14,97 Procent Schwefelsäure. Es folgt aus diesem Versuch, dafs die Schwefelsäure, welche man durch Zersetzen der Säure erhält, doppelt so viel beträgt, als die im Salz enthaltene Baryterde zu ihrer Sättigung bedarf.

1,517 Grm. des Barytsalzes gab, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,721 Kohlensäure, worin 0,47637 Kohlenstoff und 0,27675 Wasser, worin 0,0282 Wasserstoff enthalten ist; darnach ist im Salz 31,40 Proc. Kohlenstoff und 1,860 Proc. Wasserstoff enthalten.

Nach dieser Untersuchung, da das Fehlende Sauerstoff ist, enthält das Salz in 100 Theilen:

28,36	Baryterde
14,84	Schwefelsäure
31,40	Kohlenstoff
1,86	Wasserstoff
23,54	Sauerstoff.

Diese Verbindung entspricht so nahe einer Verbindung von 1 Atom Benzoësäure (Benzin 12 C 12 H +

aber keine Spur von Baryterde; mit diluirter Schwefelsäure gekocht, erhält man schwefelsaures Natron. Ich habe stets diese Operation mit der schwefelsauren Baryterde bei diesem und den früheren Versuchen ähnlicher Art vorgenommen. Die Bestimmung der Schwefelsäure giebt daher kein so genaues Resultat, als die Bestimmung der Basis, welche ich auch stets als für die Zusammensetzung der Säuren dieser Klasse als am meisten entscheidend angesehen habe. Die Ursache, warum kleine Mengen von löslichen Substanzen mit unlöslichen Niederschlägen niederfallen, habe ich in meinem Lehrbuch der Chemie, S. 383, weitläufig aus einander zu setzen mich bemüht; die Thatsache ist schon lange, z. B. aus Berzelius Untersuchung des phosphorsauren Bleioxyds, bekannt.

Kohlensäure $2C + 4O$) mit 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Basis, aus welcher Verbindung 1 Atom Wasser sich ausgeschieden, dafs ich es für unnöthig gehalten habe, die Analyse des Salzes zu wiederholen; es besteht nach dieser Annahme das Salz in 100 Theilen aus:

28,29	Baryterde	$= \dot{B}a$
29,64	Schwefelsäure	$= 2\dddot{S}$
31,34	Kohlenstoff	$= 14C$
1,84	Wasserstoff	$= 10H$
8,87	Sauerstoff	$= 3O.$

Durch sorgsames Ausfällen der Baryterde und der Auflösung des Barytsalzes kann man sich leicht eine reine Auflösung der Säure verschaffen, man kann sie kochen, abdampfen, und bis 150° und darüber erhitzen, ohne dafs sie sich zersetzt. Die heifse Säure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; feuchter Luft ausgesetzt, zieht sie Wasser an und zerfliefst vollständig. In trockner Luft giebt sie das Wasser wiederum ab, indem sie zu einer festen krystallisirten Masse eintrocknet. Ich schlage vor, diese Säure einstweilen Benzoëschwefelsäure zu nennen, da die complicirte Zusammensetzung nur einen Namen zuläfst, welcher auf die Zusammensetzung hindeutet, ohne sie vollständig anzugeben.

Die Säure kann man in zwei Verhältnissen mit den Basen vereinigen; die neutral reagirende Verbindung mit der Baryterde erhält man, wenn man die beschriebene Verbindung mit kohlensaurer Baryterde sättigt. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich; wenn man die concentrirte Auflösung derselben an der Luft verdampfen läfst, erhält man sie in Krystallen, deren Form schwer zu bestimmen ist, und die an der Luft sich nicht verändern.

1,480 Grm. dieses Salzes, welches bei 150° getrocknet war, und stärker erwärmt kein Wasser mehr abgab, gab, mit Schwefelsäure gefällt, 0,985 schwefelsaure Baryterde, worin 0,6465 Baryterde enthalten sind; darnach besteht das Salz in 100 Theilen aus:

56,32 Säure
43,68 Baryterde

Dieses Salz enthält folglich bei derselben Menge Säure doppelt so viel Basis als das sauer reagirende; es besteht, nach diesem Verhalten berechnet, in 100 Theilen aus:

55,90 Benzoëschwefelsäure
44,10 Baryterde.

Alle Basen, welche ich bisher untersucht, bilden mit dieser Säure zwei Reihen von Salzen; die eine erhält man, wenn man das neutral reagirende, die andere, wenn man das sauer reagirende Barytsalz mit einem löslichen schwefelsauren Salz sättigt. Die Verbindungen der Kalkerde, der Strontianerde und des Bleioxyds habe ich durch directe Verbindung der Basis mit der reinen Säure dargestellt. Die Verbindungen der Säure, welche dem sauer reagirenden Barytsalze entsprechen, mit dem Kali, Natron, dem Eisenoxydul, Kobaltoxyd, dem Kupferoxyd, dem Zinkoxyd, der Magnesia und mit anderen Basen mehr erhält man in schönen Krystallen. Das Kalisalz verwittert; das neutral reagirende Kalisalz zerfliefst in feuchter Luft, in trockner erhält man es in schönen Krystallen.

Die Verwandtschaft der Benzoëschwefelsäure zu den Basen ist so grofs, dafs sie salpetersaure Baryterde und das Chlorbarium zerlegt, indem sich benzoëschwefelsaure Baryterde bildet und Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden werden.

Es steht diese Säure an Stärke der Verwandtschaft und Anzahl von Salzen, welche sie bildet, den wichtigeren vegetabilischen Säuren, zum Beispiel der Weinsteinsäure, nicht nach. Mehr Interesse kann sie noch dadurch gewinnen, dafs man bei den bekannten vegetabilischen Säuren mit der Zeit ähnliche Säuren auffinden wird, in welchen Oxalsäure oder andere einfach zusammengesetzte Säuren mit Säuren verbunden sind, welche der Benzoësäure analog zusammengesetzt sind; welches durch die Eigenschaften dieser Säure um so wahrscheinlicher wird, da man durch die gewöhnlichen Mittel, welche man bisher bei

der Trennung von Doppelsäuren als entscheidend ansah, die Benzoësäure und Schwefelsäure nicht von einander trennen kann; so kann man z. B. zu der Auflösung des Barytsalzes Kali in grofsem Ueberschufs hinzusetzen, und selbst nach langem Kochen hat sich keine Schwefelsäure ausgeschieden.

XXIII. *Untersuchung des Osmium-Iridiums; von J. J. Berzelius.*

(*Kongl. Vetensk. Acad. Handling. f.* 1833.)

Unter dem Platinerz kommen Körner vor, welche sich von diesem durch ihre Unlöslichkeit in Königswasser auszeichnen. Diese sind Osmium-Iridium. Ihr Aeufseres ist verschieden. Die von Brasilien sind klein, ganz unregelmäfsig, und sehen aus, wie wenn sie in einer Flüssigkeit gelegen, die ihre Oberfläche uneben aufgelöst hätte. Selten sieht man platte und glatte Körner, und, wenn man sie findet, sind sie immer deutlich durch Abreibung geglättet. Ihr specifisches Gewicht ist 16,445. Es waren diese Körner, worin Tennant zuerst das Iridium und Osmium entdeckte, und welche auch ich Gelegenheit hatte zu analysiren.

In dem sibirischen Platinerze von einigen Orten kommt das Osmium-Iridium in solcher Fülle vor, dafs es fast den gröfsten Theil des Erzes ausmacht. Die mir von Slatoust, Kischtin und Ekaterinenburg mitgetheilten Proben, besonders die vom letzteren Ort, enthalten fast nur Gold und Osmium-Iridium.

Letzteres findet sich darin in drei Varietäten.

1) Die gemeinste besteht aus platten Blättchen, welche zwei glatte und glänzende ebene Flächen, gleich Krystallflächen, besitzen, aber am Rande vollkommen unregelmäfsig sind, ohne alle Anzeigen von krystallinischem

Gefüge. An Gröfse sind sie verschieden, von 1 bis 2 Linien im Durchmesser bis ganz klein. Sie sind so hart, dafs sie Glas ritzen, haben viel Cohäsion, und lassen sich nur auf einer Stahlplatte zerschlagen, wobei sie oft ziemlich tiefe Eindrücke in den Stahl machen. Nachdem der Zusammenhang einmal gebrochen ist, sind sie weniger schwer zu feinem Pulver zu zerreiben. Ihr specifisches Gewicht ist 19,25. — Wenn man diese Körner in einem Platinlöffel über einer Weingeistlampe erhitzt, sieht man zuweilen die Flamme auf einen Augenblick leuchtend werden, wie es beim Osmiumoxyd geschieht; es hört aber bald auf und kann nicht erneut werden.

2) Ein anderer Theil gleicht den erwähnten Osmium-Iridium-Körnern aus Brasilien und zeigt sehr selten eine Krystallfläche; allein diese ist dann eben so glatt und glänzend wie bei den Blättern, und auch eben so weifs. Das specifische Gewicht desselben geht von 18,645 bis 19,25 und deutet auf eine ungleiche Grundmischung dieser Körner.

3) Die dritte Varietät ist höchst selten, und besteht aus platten Körnern, welche regelmäfsig angeschossene sechsseitige Tafeln, gewöhnlich mit zwei längeren Seitenkanten bilden. Sie ist zuerst vom Prof. Gustav Rose in Berlin bemerkt worden [1]), der mir auch eine kleine Menge von ihr zur Untersuchung mitgetheilt hat. Sie zeichnet sich überdiefs dadurch aus, dafs ihr specifisches Gewicht, welches nach G. Rose =21,118 ist, dem des reinen Platins sehr nahe kommt. Ihr Glanz ist geringer als bei den unter No. 1 beschriebenen Körnern. In einem Platinlöffel erhitzt, giebt sie viel Osmiumoxyd und das Korn bekommt ein verbranntes Ansehen, so wie eine dunklere Farbe. Rose fand diese Varietät im Platinerz von Nischne-Tagilsk, ich einige Körner von ihr unter dem Osmium-Iridium von Ekaterinenburg.

1) Annalen, Bd. XXIX S. 452.

Analyse.

A. Osmium-Iridium von Ekaterinenburg in grofsen Blättern von der Abart No. 1 wurde auf einem stählernen Ambofs zerschlagen, unter dem Hammer zu feinem Pulver zerrieben, und diefs endlich in einem Feuersteinmörser vollends gepülvert. Das Eisen wurde durch Kochen mit Salzsäure daraus ausgezogen. 1 Gramm davon wurde in einem Goldtiegel mit ätzendem Kali behandelt. Für diesen Tiegel war ein passendes Loch in einem Streifen Eisenblech ausgeschnitten, mit dem derselbe über der Lampe gehalten wurde, in der Absicht, damit die verdorbene Luft aus der Lampenflamme abzuhalten und frischer Luft einen gleichförmigen Zugang zu dem Tiegel zu gestatten. Das Kalihydrat wurde in kleinen Portionen hinzugefügt, und zwar so, dafs das Metallpulver anfangs davon durchzogen, aber nicht bedeckt wurde, was die Oxydation sichtlich beschleunigte [1]). Die Hitze ging nicht weiter als bis zum kaum anfangenden Glühen, das Brennen ward anderthalb Stunden lang fortgesetzt, und die Masse dabei zuweilen mit einem Goldstift umgerührt.

Bei Auflösung in Wasser fand sich, dafs noch nicht Alles oxydirt war; deshalb wurde das Ungelöste mit Salzsäure gekocht und das blaue unlösliche Iridiumoxyd von dem Metallpulver abgeschlemmt, bis dieses das Wasser, mit dem es umgerührt wurde, klar liefs. 0,35 blieben ungelöst, 0,65 hatten sich oxydirt. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei sie den Geruch nach Osmiumoxyd entwickelte; dann wurde etwas Salpetersäure zugesetzt und das Ganze in einem offenen Gefäfse zur Trockne verdunstet. Die Salzmasse wurde wie-

1) Bei einem anderen Versuch bediente ich mich auch eines portionenweisen Zusatzes von chlorsaurem Kali; allein das Aufschwellen, welches durch die Entwicklung des Sauerstoffgases veranlafst ward, machte diefs Mittel weniger anwendbar zu einer Analyse, wiewohl es die Auflösung des Metallpulvers bedeutend beschleunigte.

der in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron vermischt, bis die Lösung schwach alkalisch geworden, wobei anfangs kein sichtbarer Niederschlag entstand, darauf wurde sie eingetrocknet und die trockne Masse bis zum Glühen erhitzt. Das Salz wurde mit Wasser ausgezogen, und, da die Lösung beim Erwärmen etwas nach Osmium roch, digerirt bis dieser ihr Geruch verschwunden war, und dann filtrirt, wobei ein schön schwarzblaues Iridiumoxyd auf dem Filtrum zurückblieb. Diefs wurde mit schwacher Salmiaklösung gewaschen (mit reinem Wasser geht es durch das Filtrirpapier) und endlich der Salmiak mit etwas Weingeist ausgezogen. Schwaches Königswasser zog aus dem Iridiumoxyd kein Platin. Die gelbe Auflösung, mit Chlorkalium versetzt, hinterliefs kein Platinsalz beim Abdunsten, und die Lösung, mit ätzendem Ammoniak gefällt, gab ein Oxyd, welches beim Glühen roth wurde und wie Eisenoxyd aussah, welches aber nach Reduction mit Wasserstoffgas, wo es 0,005 Grm. wog, von verdünnter und kalter Salzsäure nicht angegriffen wurde. Es löste sich in Königswasser sehr leicht, und gab, nachdem es mit etwas Chlorkalium zur Trockne verdunstet und darauf wieder in Wasser aufgelöst worden, hauptsächlich Eisen, aber Cyanquecksilber fällte daraus eine Spur von Palladium.

Das Iridium, aus seinem Oxyd mit Wasserstoffgas reducirt, wog 0,3245 Grm. oder gerade die Hälfte des zerlegten Osmium-Iridiums. Zu zwei Malen mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, wurde daraus eine Portion Rhodium und Palladium ausgezogen. Das so behandelte Iridium wog nach abermaliger Reduction mit Wasserstoffgas 0,304 Grm. Das Rhodium hatte folglich 0,0205 gewogen. Aus dem sauren schwefelsauren Kali wurde das Aufgelöste unter Beachtung der dabei nöthigen Vorsichtsmafsregeln gefällt [1]). Das gewaschene und geglühte Oxyd wurde mit Königswasser ausgekocht, wel-

1) *Kongl. Vet. Acad. Handl.* 1828 (Annal. Bd. XIII S. 452).

ches, nach Verdunstung, einen geringen gelblichen Rückstand hinterliefs, in dessen Auflösung Quecksilbercyanid eine schwache Spur von Palladium verrieth. Wenn man das Fortgegangene für Osmium nimmt, da dessen Auffangung zum Behufe des Wägens unmöglich anders als mit grofsem Verlust geschehen kann, und dann erwägt, dafs die Atomengewichte von Osmium und Iridium fast ganz gleich sind, dafs das Rhodium sich in Doppelatomen verbindet, und dessen Doppelatom auch fast eben so viel wiegt, so findet man, dafs das Osmium-Iridium aus einem Atome von jedem seiner Bestandtheile besteht, also $= Ir\,Os$ ist, gemengt mit $R\,Os$.

Das Resultat des Versuchs ist übrigens:

	in 65 Th.	in 100 Th.
Iridium	30,40	46,77
Rhodium	2,05	3,15
Eisen	0,48	0,74
Osmium	32,07	49,34
Spur von Palladium		
	65,00	100,00.

B. Die sechsseitigen Körner von Osmium-Iridium wurden auf gleiche Weise analysirt. Sie hinterliefsen nur 18 Procent Iridium; da aber die Umstände bei diesem Versuch einerseits die Vermuthung erregten, dafs etwas Iridium verloren gegangen, und andererseits auch zu besorgen stand, dafs unter den angewandten Körnern ein Theil von der vorhergehenden Art befindlich gewesen, so beschlofs ich, eine Analyse von einem einzigen Korn zu unternehmen. Das dazu angewandte wog 49 Milligrm. Es wurde in einem kleinen gewogenen Platintiegel gelinde weifs geglüht; nach einer Viertelstunde hatte es sein Aussehen geändert und sich mit Iridiumoxyd bedeckt, eine rauhe Oberfläche und schwärzliche Farbe angenommen. Da der Röstverlust späterhin sehr langsam fortschritt, ohne ganz abzunehmen, so versuchte ich einen Ausweg, ihn zu

beschleunigen, darin bestehend, dafs ich mit einer in rectificirtes Terpenthinöl getauchten Glasröhre die Innenseite des Tiegels bestrich, wobei das Iridium nicht nur von dem gasförmigen Oel reducirt wurde, sondern auch unter Feuererscheinung Kohle band, worauf es sich, nachdem das Oel verdunstet war, wieder entzündete, und mit Geruch nach Osmium verbrannte. Diefs wurde erneut, so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verlor. Das Rückständige wurde nun mit Wasserstoffgas reducirt; es wog dann 12,3 Milligrm. Diefs ist der vierte Theil des ursprünglichen Gewichts, denn $12{,}3 \times 4 = 49{,}2$. Es folgt daraus, dafs das Iridium hierin mit 3 Atomen Osmium vereinigt war, $= Ir\,Os^3$, und dafs also das Mineral besteht aus 25 Th. Iridium und 75 Osmium.

Indefs, da in dem vorhergehenden Versuch auf nassem Wege weniger Iridium erhalten worden war, wiederholte ich die Analyse mit mehren Körnern. Ein Korn, welches 45 Milligrm. wog, hinterliefs, bei gleicher Behandlung, 9 Milligrm. Iridium, aber 9 ist $\frac{1}{5}$ von 45, woraus folgt, dafs dieses Korn 1 Atom Iridium verbunden mit 4 Atomen Osmium enthielt, also war $Ir\,Os^4$.

Von 6 Körnern, die auf diese Weise untersucht wurden, gehörten 4 zu der letzteren und blofs 2 zu der ersten Art. Im Ansehen und in der Form war zwischen ihnen kein Unterschied wahrzunehmen; aber das $Ir\,Os^4$ zerlegte sich weit leichter und schneller als $Ir\,Os^3$. Es fanden sich auch sechsseitige Körner, die bei dieser Behandlung sich nicht zerlegten, nicht an Gewicht verloren; aber deren Farbe war heller und der Metallglanz stärker. Unter der Anzahl Körner, welche ich Gelegenheit hatte zu untersuchen, fand sich keins, welches nicht in seiner Zusammensetzung einem der eben genannten Atomenverhältnisse entsprochen hätte. Wir haben hier also drei Osmiete von Iridium kennen gelernt, in welchem Ein Atom von dem letzteren Metalle 1, 3 oder 4 Atome von dem ersten aufnimmt. Das Iridium enthält, gleich

wie das aus IrOs, Rhodium, und wahrscheinlich auch eine Spur von Palladium.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dafs das Osmium in starrer Gestalt ein hohes specifisches Gewicht besitzt, weil die Körner ein desto höheres specifisches Gewicht besitzen, jemehr Osmium sie enthalten, und da das specifische Gewicht der Verbindung, ungeachtet des Gehalts von einem Viertel Iridium, dem des Platins nahe kommt, so könnte das Osmium wohl schwerer als das Platin seyn.

XXIV. *Preise der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu St. Petersburg, in ihrer öffentlichen Jahressitzung am 29. December* 1833.

(Eingesandt.)

I. Auf die im Jahre 1829 von der Academie aufgestellte botanische Preisfrage:

Welche Resultate ergeben sich — nach vorgängiger Beprüfung der von Duhamel, Mirbel, Aubert du Petit-Thouars und Dutrochet angestellten Versuche und der darauf gegründeten Theorien — durch neue, auf vorurtheilsfreie Beobachtung gestützte Untersuchungen über die Bildung und das Wachsthum des Dicotyledonenstammes, sowohl im Ganzen, als in Bezug auf die einzelnen Systeme, welche zur Formation des Stammes gehören [1])?

ist nur eine Bewerbungsschrift eingegangen, die, bei viel zu oberflächlicher Behandlung des Gegenstandes, keinesweges als dem Wunsche der Academie entsprechend betrachtet werden kann. Dagegen haben sich seit jener Zeit, besonders durch Viviani's neu aufgestellte Ansich-

1) S. das ausführliche Programm im *Recueil des actes de la séance publique de l'Acad. Imp. d. sc. tenue le* 29 *Dec.* 1829. *St. Pétersb.* 1830. *p.* 222 u. ff

ten über die Elementarorgane der Gewächse und ihre Functionen [1]), zu beachtenswerthe Zweifel gegen manche der bisherigen Fundamentallehren der Pflanzenphysiologie selbst erhoben, als dafs die Feststellung dieser Principien, als unerläfslicher Bedingungen zur Lösung jener Aufgabe, von dem Eifer der Pflanzenforscher nicht zuvor erwartet werden müfste. Die Academie sieht sich daher bewogen, den Termin der Beantwortung der von ihr aufgestellten Preisfrage noch um 4 Jahre, nämlich bis zum 1. August 1837 zu verlängern, indem sie wünscht, die Viviani'sche Theorie noch besonders in den Kreis der Untersuchungen der HH. Preisbewerber gezogen zu sehen. — Der Preis bleibt, wie früher, 200 holländische Ducaten.

II. Auf die im Jahr 1831 publicirte mathematische Preisfrage über die Theorie der Ebbe und Fluth [2]) hat die Academie keine Beantwortung erhalten. Da aber dieser Gegenstand von der höchsten Wichtigkeit ist und zu dessen endlicher Lösung die Hoffnung nicht aufgegeben werden darf, so sieht sich die Academie veranlafst, in der Voraussetzung, dafs der zweijährige Termin zu kurz gewesen seyn mag, denselben bis zum 1. August 1836 hinaus zu schieben. Der Preis verbleibt derselbe, nämlich 200 Ducaten und die Jubiläumsmedaille der Academie in Gold, 50 Ducaten an Werth.

III. Bei einigen Insecten haben schon ältere ausgezeichnete Naturforscher aufser dem auf der Bauchseite liegenden Nervensystem ein eigenthümliches auf der Rükkenseite des Thiers gelagertes sehr feines Nervensystem gefunden. In neueren Zeiten wurden die Beobachtungen darüber mehr vervielfältigt und selbst zum Gegenstand eigener Abhandlungen gemacht. Ja man hat selbst bei mehreren Annulaten (*Amphinome*, *Aphrodite*, *Sangui-*

1) *Della struttura degli organi elementari nelle piante e della loro funzioni nella vita vegetabile*, c. 8. *Genova* 1831.

2) S. das Programm im *Recueil des actes de la séance publique* 1831. *St. Petersbourg* 1832. *p.* 131.

suga), mehreren Mollusken (*Helix*, *Sepia*) Analoga gefunden. Es scheint also dasselbe in eigenthümlichen Entwicklungsstufen bei mehreren, vielleicht den meisten, Abtheilungen der Evertebraten vorzukommen, und um so mehr Interesse zu verdienen, als man es nicht ohne Grund mit dem sympathischen Nervensystem der Wirbelthiere verglichen hat.

Die Academie macht daher

»neue, ausführliche, von instructiven Zeichnungen begleitete Untersuchungen über die Entwicklungsstufen der Eingeweidenerven bei den wirbellosen Thieren«

zum Gegenstand einer Preisfrage [1]).

Für die vollständige Lösung der Aufgabe bestimmt die Academie einen Preis von 200 Ducaten. Geht aber keine Schrift ein, welche dieselbe befriedigend beantwortet, so erhält der Verfasser der besten der eingesandten Abhandlungen, nach Maafsgabe ihres Umfanges und Werthes, einen Accessit-Preis (*Prix d'encouragement*) von 100 oder nur von 50 Ducaten. Der Einsendungstermin ist der 1. August 1836.

Die einzusendenden Bewerbungsschriften sind, wie gewöhnlich, anonym, jedoch mit einem willkührlichen Motto versehen, an den *beständigen Secretair der Academie* zu adressiren. Ein mit demselben Motto zu versehender, den Namen des Verfassers enthaltender, versiegelter Zettel wird beigelegt, und nur in dem Falle geöffnet werden, wenn die Schrift, zu welcher er gehört, des Preises würdig erkannt wird. Eine solche ist dann natürlich Eigenthum der Academie.

1) Der eingesandte Auszug des Programms enthält noch die Angabe der Punkte, sechs an der Zahl, welche die Academie bei Beantwortung dieser Frage besonders berücksichtigt zu sehen wünscht; der beschränkte Raum gestattete nicht, sie hier mitzutheilen. *P.*

1834. ANNALEN *No.* 16.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXII.

XXV. *Einige Bemerkungen über den unterirdischen Lauf des Wassers und über die Absorption von Gasarten durch dasselbe im Innern der Erde;*

von Gustav Bischof.

In Beziehung auf den unterirdischen Lauf des Wassers sind folgende denkbare Fälle zu unterscheiden:

1) Meteorwasser filtriren durch wasserdurchlassende Erd- und Steinschichten, und kommen auf wasserdichte. Gehen diese Schichten an irgend einem tiefer gelegenen Orte zu Tage aus, so werden die Wasser daselbst als Quellen zum Vorschein kommen.

In diesem Falle braucht das Wasser den Kanal nicht ganz auszufüllen, sondern es kann, gleichwie ein unterirdischer Bach, in Berührung mit atmosphärischer Luft herabfliefsen. Diefs findet vorzugsweise in den *Kalk-* und *Quadersandstein-Gebirgen,* überhaupt in denjenigen Gebirgsformationen statt, die sehr zerklüftet sind. So kommen z. B. aus dem *Kreidegebirge* der *westphälischen Flötzformation* Quellen hervor, die eigentlich unterirdische Flüsse sind, wie die Quellen des *Jordans,* der *Lippe*, der *Pader* etc [1]).

2) Meteorwasser dringen durch Gebirgsspalten mehr oder weniger tief in das Innere der Erde, füllen alle damit in Communication stehende Spalten an, steigen in denselben nach hydrostatischen Gesetzen wieder in die Höhe und kommen an irgend einem Orte oder zugleich an mehreren Stellen, die in etwas niederem Niveau mit der Einflufsöffnung liegen, als Quellen zu Tage.

1) Vergl. meinen Aufsatz in dem neuen Jahrb. der Chemie und Phys. 1833, H. 13 S. 272.

Dieser Fall kann nur stattfinden, wenn alle communicirende Spalten gleich hydraulischen Röhren durchaus mit Wasser angefüllt sind. Es können jedoch die Wasser erst eine Zeit lang in nicht geschlossenen Kanälen, wie im vorhergehenden Falle, fliefsen, ehe sie in geschlossene Spalten kommen. Die Druckhöhe wird dann nur von diesem Punkte an wirken. Bis dahin wird das Wasser in vielfache Berührung mit atmosphärischer Luft kommen und davon absorbiren. Es kann z. B. folgender Fall stattfinden. Das Wasser fliefst, Fig. 1 Taf. V, von *a* bis *b* in einem nicht geschlossenen Kanal, von *b* bis *c* in einem geschlossenen, der sich bei *c* in eine Kluft erweitert, die in *l* mit Luft angefüllt ist. Vermöge der Druckhöhe *bc* absorbirt das Wasser mehr atmosphärische Luft, als es unter dem gewöhnlichen Luftdrucke absorbiren kann, fliefst hierauf in geschlossenen Kanälen bis *d*, steigt bis *e* wieder in die Höhe und kommt hier als Quelle zum Ausflufs. Unter diesen Umständen ist es begreiflich, dafs das Wasser die durch den Wasserdruck *bc* aufgenommene Luft nach und nach wieder fahren läfst, so wie es sich der Ausflufsöffnung nähert, und das ausfliefsende Wasser selbst wird nur so viel Luft zurückhalten, als es unter dem gewöhnlichen Luftdrucke absorbirt halten kann. Daher rührt die, namentlich bei Quellen im Kalkgebirge, häufige Erscheinung einer Luftentwicklung aus dem Wasser bei *e*. Mehrere solcher Gasexhalationen, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, zeigten einen geringeren Sauerstoffgehalt, wie die atmosphärische Luft, ja manchmal bestanden sie blofs aus Stickgas [1]). Diefs ist leicht zu begreifen, wenn man erwägt, dafs durch Oxydation verschiedener, theils unorganischer Substanzen (kohlensaures Eisenoxydul, Schwefelleber), theils organischer (organische Ueberreste, Quellsäure [2])

1) Neues Jahrb. der Chemie und Phys., 1833, Heft 13 S. 257 u. fg.

2) Diese Annal. Bd. XXIX S. 3 u. fg., und S. 238 u. fg.

u. s. w.), welche das mit atmosphärischer Luft geschwängerte Wasser auf seinem Laufe antrifft, Sauerstoffgas verloren gehen kann. Auf diese Weise kann, wenn kohlenstoffhaltige organische Substanzen oxydirt werden, Kohlensäure entstehen, die wegen leichterer Verschluckbarkeit zurückgehalten wird, und dasselbe zu einem angenehmen Trinkwasser macht.

Wenn die oben angenommenen Verhältnisse stets dieselben bleiben, so wird die in *l* eingeschlossene Luft nach und nach völlig von dem Wasser absorbirt werden. Wenn aber bei trockner Jahreszeit die Meteorwasser nicht hinreichen, den Kanal *bc* ganz auszufüllen, so tritt nach und nach in die vom Wasser entleerte Kluft *c* neue atmosphärische Luft von oben ein, die später, wenn bei nasser Jahreszeit der Kanal *bc* sich wieder füllt, abermals von dem Wasser nach und nach absorbirt werden wird u. s. w.

Wenn die Meteorwasser in grofse Tiefe dringen und daselbst eine höhere Temperatur annehmen, so verlieren sie die Fähigkeit, selbst die in gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdrucke absorbirte Luft zurückzuhalten, und deshalb werden sie, wenn sie zu Tage kommen, dieselbe gröfstentheils wieder fahren lassen. Daher die bei warmen Quellen so häufige Erscheinung einer Luftentwicklung, wie z. B. in *Aachen*, *Burtscheid*, *Wiesbaden*, aus den warmen *Paderquellen* in *Paderborn* etc. Zu Gunsten dieser Ansicht ist es ein sehr bemerkenswerther Umstand, dafs die letzteren um so mehr Luft entwickeln, je wärmer sie sind [1]).

Gemäfs der vorhin entwickelten Gründe wird auch die aus warmen Quellen sich entbindende Luft stets weniger Sauerstoffgas, wie die atmosphärische, ja häufig blofs Stickgas mit oder ohne Kohlensäuregas enthalten; denn je höher die Temperatur des Wassers, desto leichter die Oxydation der oxydationsfähigen Substanzen. So fanden

1) S. meinen Aufsatz a. a. O. S. 265.

L. Gmelin und Lade das aus dem *Kochbrunnen* zu *Wiesbaden* sich entwickelnde Gas zusammengesetzt aus 82,3 Kohlensäuregas und 17,7 Stickgas [1]). Monheim fand in dem aus der *Aachener Kaiserquelle* sich entwikkelnden Gas blofs Stickgas, Kohlensäuregas und 0,5 Proc. Schwefelwasserstoffgas. Ich fand aber noch 7 Proc. Sauerstoffgas. In dem *Pockenbrünnchen* zu *Burtscheid* fand Jener blofs Stickgas, Kohlensäuregas und 0,1 Proc. Schwefelwasserstoffgas. Nach meiner Analyse sind aber noch 2 Proc. Sauerstoffgas vorhanden. Von nahe gleicher Zusammensetzung, wie das Gas aus dem *Pockenbrünnchen*, fand Monheim auch das aus der *Burtscheider Trinkquelle*. In dem Gas aus den *Kochbrunnen* und aus der heifsesten aller *Burtscheider* Thermen fand derselbe neben Stickgas und Kohlensäuregas 0,1 bis 0,15 Proc. Sauerstoffgas [2]). Nach meiner Untersuchung besteht jenes im Mittel aus drei nahe mit einander übereinstimmenden Analysen aus 47,3 Kohlensäuregas, 52,1 Stickgas und 0,6 Sauerstoffgas [3]). Endlich fand Anglada das aus den Schwefelquellen der *Pyrenäen* sich entwickelnde Gas aus *reinem Stickgas* bestehend [4]).

3) Meteorwasser dringen in Spalten ein, die mit Kohlensäuregas, das sich durch eigenthümliche Processe im Innern der Erde entwickelt, erfüllt sind. In diesem Fall,

1) Diese Annal. Bd. VII S. 467. Dafs die bedeutende Menge Kohlensäuregas im Verhältnifs zum Stickgas nur dem kleinsten Theile nach möglicher Weise von atmosphärischer Luft herrühren könne, ist von selbst klar. Hier müssen also noch Ströme von Kohlensäuregas hinzukommen.

2) Die Heilquellen von Aachen, Burtscheid etc. Aachen und Leipzig 1829. S. 209. 232 u. fg.

3) Es gilt hier dasselbe, was ich vorhin von dem Gas aus dem *Kochbrunnen* in *Wiesbaden* bemerkt habe.

4) *Mémoires pour servir a l'histoire générale des eaux minérales sulfureuses et des eaux thérmales. A Paris* 1828, und *Ann. de chim. et de phys. T. XX p.* 246.

der vorzugsweise in Gegenden einer erloschenen vulkanischen Thätigkeit stattfindet, wird dieses Gas vom Wasser absorbirt, und es bilden sich Säuerlinge.

Da das Kohlensäuregas nicht blofs in viel gröfserem Verhältnisse wie atmosphärische Luft vom Wasser absorbirt, sondern auch bei 0° R. durch einen Druck von 36 Atmosphären tropfbar wird, so dürfte unter diesen Umständen die Kohlensäure in jedem Verhältnifs vom Wasser aufgenommen werden. Kohlensäure in einer Tiefe von 36.32=1152 Fufs unter der Erdoberfläche, unter dem Drucke einer Wassersäule von dieser Höhe könnte also nur tropfbar bestehen. Da aber in einer solchen Tiefe, nach den bisherigen Beobachtungen, eine, die mittlere Temperatur auf der Erdoberfläche um ungefähr 11° bis 12° R. übersteigende Wärme herrscht, so kann daselbst die Kohlensäure noch nicht tropfbar seyn. Wenn, nach Davy und Faraday, die Kohlensäure bei —8° R. durch 20, bei 0° durch 36 und bei 5°,6 R. durch 40 Atmosphären condensirt wird [1]), so ergiebt sich daraus, dafs die Erhöhung der Temperatur des Kohlensäuregases um 1° R. eine Steigerung des Drucks um ungefähr 1½ Atmosphäre fordert. Da nun nach den bisherigen Beobachtungen die Zunahme der Temperatur nach dem Innern der Erde für jeden Reaumur'schen Grad in runder Zahl 96 Fufs beträgt, mithin diese Tiefe, als Wassersäule gedacht, einem Drucke von 3 Atmosphären gleich kommt, so wächst die Zunahme des hydrostatischen Drucks mit der Tiefe in einem viel gröfseren Verhältnifs, als der zur Condensation des Kohlensäuregases erforderliche Druck bei Zunahme der Temperatur. Unter diesen Voraussetzungen wird also stets in einer gewissen Tiefe der hydrostatische Druck die durch Wärme gesteigerte Expansivkraft der Kohlensäure überwinden, und in dieser Tiefe kann daher die Kohlensäure nur tropfbar existiren. Wasser, welches mit tropfbarer Kohlensäure sich vermischt, wird

1) L. Gmelin's Handb. der theor. Chemie, 3. Aufl. S. 124.

eine die mittlere Temperatur des Orts auf der Erdoberfläche wenigstens um 11° bis 12° R. übersteigende Wärme annehmen. Da aber bei weitem die meisten Säuerlinge die mittlere Temperatur des Orts nur um wenige Grade übertreffen, *so können diese nicht durch Vermischung mit tropfbarer Kohlensäure entstanden seyn.*

Es wäre hier jedoch der Fall auszunehmen, wenn etwa warme Quellen während ihres Aufsteigens aus der Tiefe sich mit kalten vermischten und dadurch abgekühlt werden sollten. Es ist nicht zu bezweifeln, dafs durch wenigstens ein Jahr lang fortgesetzte Beobachtungen ein solcher Fall sich ermitteln liefse. Je tiefer nämlich die Quellen hervorkommen, desto constanter ist ihre Temperatur und ihre Wasserergiebigkeit. Wenn daher solche Quellen beim Aufsteigen sich mit anderen vermischen, die in ihrer Temperatur und Ergiebigkeit veränderlich sind, so wird das Gemisch an dieser Veränderlichkeit Theil nehmen. So weit aber meine bisherigen Beobachtungen reichen, so zeigen Quellen, deren Temperatur die mittlere der Erdkruste des Orts um 2° bis 4° R. übersteigt, eine grofse Beständigkeit in ihrer Temperatur und Ergiebigkeit. Ich beobachte seit einer Reihe von Jahren drei Quellen, wovon die eine von den anderen um ungefähr 50 Schritte entfernt entspringt. Seit länger als einem Jahre beobachte ich ihre Temperatur und Ergiebigkeit wenigstens einmal monatlich. Zwei davon sind an Kohlensäure sehr reiche Mineralquellen, die dritte ist eine süfse Quelle. Das Maximum der Temperatur von jenen ist 11°,6 und 9°,5 R., das Minimum 11°,4 und 9°,3, die ganze jährliche Differenz also nur 0°,2 R., dagegen das Maximum der süfsen 8°, das Minimum 6°,4; also die jährliche Differenz 1°,6 R. In der Ergiebigkeit der Mineralquellen ist während des ganzen Jahres keine Veränderlichkeit wahrzunehmen; dagegen variirt sie bei der süfsen Quelle mehr als um das Doppelte.

Man nehme nun beispielsweise an, die wärmere je-

ner beiden Mineralquellen entstehe durch Vermischung eines constant 24°,4 R. warmen Wassers mit der 6°,4 bis 8° R. warmen süfsen Quelle, so müfste 1 Theil Wasser von 24°,4 mit 3 Theilen Wasser von 6°,4 bis 8° sich vermischen, um Wasser von 11°,4 bis 11°,6 zu erhalten. Allein unter dieser Voraussetzung würde die Temperatur jener Mineralquelle zwischen 10°,9 und 12°,1 schwanken, und es würde sich also eine jährliche Temperaturdifferenz von 1°,2 ergeben, während die wirkliche nur 0°,2 ist. Diese Differenz würde noch gröfser werden, wenn, wie es wirklich nahe der Fall ist, das Maximum der Ergiebigkeit der süfsen Quelle mit dem Minimum der Temperatur zusammenträfe und umgekehrt.

Aus dieser einfachen Beobachtung ergiebt sich also, dafs jene Mineralquelle von 11°,5 nicht durch Vermischung aus Wasser von 24°,4 mit Wasser, das in seiner jährlichen Temperatur wie jene süfse Quelle variirt, entstehen könne. Wasser von 24°,4 R. würde aber dem Obigen gemäfs ungefähr aus einer Tiefe kommen, wo die Kohlensäure tropfbar wäre; so vermindert sich demnach, auch von dieser Seite betrachtet, die Wahrscheinlichkeit, dafs diejenigen Säuerlinge, deren Temperatur die mittlere des Orts nur um wenige Grade übertreffen, durch Vermischung mit tropfbarer Kohlensäure entstehen können.

Unter dem gewöhnlichen Luftdrucke absorbirt, nach Saussure, 1 Maafs Wasser 1,07 Maafs Kohlensäuregas; unter erhöhtem Luftdruck können wir diese Absorption bis zum 2- bis 3fachen Volumen steigern. Im Innern der Erde steigt sie unter stets wachsendem Wasserdruck ohne Zweifel bis zu einem noch viel gröfseren Volumen. So wie aber solches unter höherem Druck mit Kohlensäure geschwängerte Wasser nach und nach auf die Oberfläche kommt, reifst sich ein Theil des Gases wieder los, und kommt in mehr oder weniger starken Strömen aus dem hervorquellenden Wasser zum Vorschein. Ber-

thier [1]) ist der Meinung, dafs diese Gasentwicklung (in den meisten gashaltigen heifsen Mineralwassern) hauptsächlich von einem Strome Kohlensäuregas herrühre, der gleichzeitig mit dem Mineralwasser erzeugt werde, und viel zu beträchtlich sey, als dafs er von diesem absorbirt werden könne; ja er hält es für sehr wahrscheinlich, dafs das Wasser nur durch die Wirkung des Druckes, den es von dem in den unterirdischen Laboratorien erzeugten Kohlensäuregas erleidet, auf die Oberfläche komme. Obgleich mir jene Meinung früherhin als wahrscheinlich vorkam [2]), so kann ich ihr doch, nachdem ich unterdessen Gelegenheit gehabt habe mehrere Beobachtungen über Gasentwicklungen aus Mineralquellen zu machen, jetzt nicht mehr unbedingt huldigen; wenigstens glaube ich, dafs Gasströme, welche die Quellen blofs begleiten und unabhängig von ihnen sind, zu den Seltenheiten gehören. Ob dieser Fall stattfindet oder nicht, rührt von den relativen Verhältnifsmengen des Wassers und des Gases, von der Höhe des Wasserdrucks und von der Temperatur des Wassers her. Je mehr nämlich das Wasser beträgt im Verhältnifs zum Kohlensäuregas, welches sich aus dem Innern der Erde entwickelt, und je höher die drückende Wassersäule und je kälter das Wasser ist, desto leichter wird das Gas verschluckt. Wenn daher das Gas mit dem Wasser in der tiefsten Stelle seiner hydrostatischen Leitung zusammentrifft, und diese Kanäle sich sehr tief in die Erde hinabziehen, so finden die günstigsten Verhältnisse für gänzliche Absorption des Gases statt. Wenn dagegen das Gas in die Wasserkanäle näher der Erdoberfläche eindringt, so kann es wohl geschehen, dafs nur ein Theil davon absorbirt wird, der gröfsere aber frei durch das Wasser hindurchströmt. Da

1) *Annal. de chim. et de phys. T. XIX p.* 27.

2) Die vulkanischen Mineralquellen Deutschlands und Frankreichs etc. S. 215.

im Innern der Erde mit der hydrostatischen Druckhöhe die Temperatur des Wassers zunimmt, so nimmt dessen Absorptionsfähigkeit für Kohlensäuregas mit der Tiefe ab, aber in einem viel geringeren Verhältnifs, als sie durch den gesteigerten Wasserdruck zunimmt. Nach Henry's, von Saussure namentlich für das Kohlensäuregas erprobten, Versuchen würde Wasser unter einem hydrostatischen Druck von 96 Fufs drei Mal so viel Gas, als unter dem einfachen Luftdruck absorbiren. Nach dem Obigen nimmt aber mit 96 Fufs Tiefe die Temperatur im Innern der Erde um ungefähr 1° R. zu. Nun nimmt, nach gleichfalls von Henry angestellten Versuchen, wenn man das Absorptionsvermögen des Wassers für Kohlensäure bei 10°,22 R. gleich 1 setzt, dasselbe bis 23°,56 R. für jeden Reaumur'schen Grad um 0,058 ab [1]). Nach

1) Gilb. Annal. Bd. XX S. 155. Reducirt man nämlich daselbst die Fahrenheit'schen Grade in Reaumur'sche, so ergiebt sich bei Vergleichung der Versuche 1 und 2 für 1° Temperaturzunahme $\frac{84}{108 \,.\, 13,34} = 0,058$ Abnahme des Absorptionsvermögens des Wassers für Kohlensäuregas. Bei Vergleichung der Versuche 6 und und 7 erhält man $\frac{70}{108 \,.\, 13,34} = 0,062$, und bei Vergleichung der Versuche 7 und 9 $\frac{45}{70 \,.\, 11,11} = 0,058$. Diese Werthe stimmen sehr nahe mit einander überein, und man kann daher wohl, wenn man das Absorptionsvermögen des Wassers für Kohlensäure bei 10°,22 und 23°,56 R. als Einheit annimmt, innerhalb dieser Temperaturen die Abnahme für jeden Reaumur'schen Grad Temperaturzunahme gleich 0,06 setzen. In der neuen Auflage von Gehler's physikal. Wörterbuch, Bd. I Art. Absorption S. 50, sind ähnliche Vergleichungen zwischen je zwei der eben angeführten Versuche, in denen stets gleiche Quantitäten Wasser und Kohlensäuregas mit einander in Berührung kamen, angestellt, aber sehr ungleiche Absorptionsabnahme des Wassers für Kohlensäuregas gefunden worden. Diefs rührt davon her, dafs dort die Differenzen der absorbirten Gasquantitäten, bei ungleichen absoluten Mengen des in niederer Temperatur absorbirten Gases, mit einander verglichen wurden. Henry's Versuche 1, 3 und 4 zei-

Dalton würde diese Abnahme des Absorptionsvermögens des Wassers für jeden Grad von 0° bis 80° R. noch viel weniger betragen, wenn nämlich das Wasser bei jeder Temperatur dasselbe Gasvolumen absorbirt. So würde z. B. das Absorptionsvermögen des Wassers von 10° bis 11° R. nur um $\frac{1}{213+10} = 0{,}0045$ abnehmen. Es ist für den gegenwärtigen Zweck ganz einerlei, ob Henry's oder Dalton's Angaben der Wahrheit am nächsten kommen, genug es ergiebt sich, dafs die Abnahme des Absorptionsvermögens des Wassers mit der im Innern der Erde zunehmenden Temperatur gar nicht in Anschlag komme gegen die bedeutende Zunahme dieses Vermögens mit dem erhöhten Wasserdruck, und jene Abnahme kann daher bei Berechnungen ganz vernachlässigt werden.

Es hat sich mir die seltene Gelegenheit dargeboten, die Quantitäten Kohlensäuregas und Wasser, welche einige Mineralquellen hergeben, zu messen. So fand ich die Menge des Gases, welche aus einem Säuerling ausströmt, der wohl zu den an Kohlensäure reichsten gehören mag, 4237 Kubikfufs in 24 Stunden, und die des Wassers, welche er in diesem Zeitraum giebt, 1157 Kubikfufs. Da das Wasser das 1,65fache Volumen freies und halbgebundenes Kohlensäuregas enthält, so beträgt

gen aber, dafs das Wasser bei gleichen Temperaturen, selbst wenn so viel Kohlensäuregas vorhanden ist, als zu seiner Sättigung erfordert wird, dennoch ungleiche Gasquantitäten absorbirte, und die Versuche 5 und 6, dafs wenn weniger Kohlensäuregas als zur Sättigung erforderlich vorhanden ist, doch nicht alles Gas absorbirt wird. Wenn daher unter diesen Umständen, bei gleich niederen Temperaturen, ungleiche Gasquantitäten absorbirt werden, so wird diefs auch bei erhöhten Temperaturen der Fall seyn. Es können daher nicht die *Differenzen* der bei verschiedenen Temperaturen absorbirten Gasquantitäten mit einander verglichen werden, sondern es sind die *Verhältnisse* derselben bei verschiedenen Temperaturen mit einander zu vergleichen.

die ganze Menge des absorbirten und des entwickelten Gases 6146 Kubikfufs in 24 Stunden, folglich das 5,3fache Volumen des Wassers. Die Temperatur dieser Mineralquelle übersteigt die mittlere des Orts um ungefähr 4° R.; sie wird daher aus einer Tiefe kommen, wo ein hydrostatischer Druck von ungefähr 12 Atmosphären stattfindet [1]). Angenommen, dafs in dieser Tiefe das Kohlensäuregas zum Wasser tritt, so würde dieses daselbst mehr als das 12fache Volumen von jenem, also mehr als das Doppelte von dem, welches es wirklich hält, und auf der Oberfläche von sich giebt, absorbiren können. Wenn daher noch nicht einmal in der halben Tiefe des Wasserlaufs dieser Quelle, in 170 Fufs Tiefe unter der Erdoberfläche, das Kohlensäuregas in den Wasserlauf treten sollte, so würde der dort stattfindende hydrostatische Druck immer noch hinreichen, das 5,3fache Volumen Gas aufzunehmen.

Eine andere Mineralquelle, aus der ebenfalls eine sehr bedeutende Gasausströmung stattfindet, und in welcher, wegen der eigenthümlichen Construction der Quellenfassung, die relativen Quantitäten Gas und Wasser, welche sie liefert, mit noch gröfserer Genauigkeit gemessen werden konnten, giebt in 24 Stunden 3063 Kubikfufs Gas und 3645 Kubikfufs Wasser. Da das Wasser das 1,55fache Volumen freies und halbgebundenes Kohlensäuregas enthält, so beträgt die ganze Menge des absorbirten und des entwickelten Gases 8713 Kubikfufs in 24 Stunden, folglich das 2,4fache Volumen des Wassers. Die Temperatur dieser Mineralquelle übersteigt ebenfalls die mittlere der dortigen süfsen Quellen um ungefähr 4° R., sie wird daher ebenfalls aus einer Tiefe kommen, wo ein hydrostatischer Druck von ungefähr 12 Atmo-

1) Ich nehme hier stillschweigend an, und werde an einem anderen Orte es zu beweisen mich bemühen, dafs die erhöhte Temperatur der Mineralquellen gegen die der süfsen Quellen hauptsächlich von der Tiefe des Hervorkommens herrühre.

sphären stattfindet. Tritt in dieser Tiefe das Kohlensäuregas zum Wasser, so könnte dieses sogar das 12fache Volumen von jenem, also mehr als das 4fache von dem, welches es wirklich hält und auf der Oberfläche von sich giebt, absorbiren können u. s. w.

Es ist mir nicht bekannt, dafs irgendwo ähnliche Messungen, die natürlich eine luftdichte Fassung der Quelle voraussetzen, angestellt worden sind. Trommsdorff [1]) hat zwar die Menge des Kohlensäuregases, welches sich aus der Gasquelle zu *Kaiser-Franzensbad* entwickelt, und eben so die des Wassers der dortigen vier Mineralquellen und der freien und halbgebundenen Kohlensäure desselben gemessen; nicht aber konnte er das Gas des frei aus den Quellen ausströmenden Kohlensäuregases messen. Die Menge des Gases aus der Gasquelle, 5760 Wiener Kubikfufs in 24 Stunden, scheint sehr grofs; vergleicht man sie aber mit der Quantität Wasser, welche die vier Mineralquellen geben, 25926 Kubikfufs in 24 Stunden, so ist wohl anzunehmen, dafs diese Wassermenge nicht nur das Gas, welches sie enthält und von sich giebt, sondern auch das Gas der Gasquelle in der Tiefe absorbirt halten könne, und dafs letzteres näher an der Oberfläche, bei vermindertem Wasserdruck, sich von dem Wasser losreifsen und durch einen Seitenkanal als Gasquelle zum Vorschein kommen werde.

Auf solche Weise dürften wohl die meisten Kohlensäuregas-Quellen, d. h. Gasentwicklungen ohne Wasserabflufs, entstehen. Die vulkanische *Eifel* und die Umgebungen des *Laacher Sees* zeigen viele solcher Gasquellen; eine davon, den sogenannten *Brudeldreis* bei *Birresborn* habe ich schon vor 10 Jahren gemeinschaftlich mit Prof. Nöggerath beschrieben [2]). Manchmal kom-

1) Kaiserfranzensbad bei Eger, von Osann und Trommsdorff. 2. Aufl. S. 134.

1) Schweigger's Journ. für Chemie und Physik, Bd. XLIII S. 28 u. folg.

men diese Gasquellen aus aufgeschwemmtem Erdreich oder aus der Dammerde zum Vorschein, und man erkennt ihr Daseyn nur an der unterdrückten Vegetation oder an erstickten kleinen Thieren an diesen Stellen. Man hört kein Zischen, und riecht die Kohlensäure nur, wenn man das Gesicht ganz auf die Erde neigt. An anderen Stellen kommen diese Gasquellen mit zischendem Geräusch aus Spalten und Klüften des Gebirges. Wieder an anderen Stellen kommen diese Gasströme aus kleinen Vertiefungen, die mit atmosphärischem Wasser angefüllt sind, und wo die Gasquelle ganz die Erscheinung einer Mineralquelle mit reichlicher Gasentwicklung darbietet. Leicht lassen sich indefs solche Gasquellen von Mineralquellen unterscheiden, indem es nämlich jenen an Wasserabflufs gebricht, und in dem Boden kein oder doch nur sehr wenig Eisenocher-Absatz sich findet, während in den meisten Fällen die an Kohlensäuregas reichen Mineralquellen auch reich an Eisen sind.

Dafs in der That diese Gasquellen nichts anderes sind, als Gasentwicklungen aus tiefer in der Erde fliefsenden Mineralquellen, läfst sich durch mehrere Erscheinungen bewahrheiten. In der Regel finden sie sich in einem höheren, und oft viel höheren, Niveau, als die vorbeifliefsenden Bäche, während die Mineralquellen gewöhnlich in demselben Niveau oder doch nur sehr wenig höher als die Bäche entspringen. Aus hydrostatischen Gesetzen ist es leicht begreiflich, dafs in Thälern, in der Nähe von Bächen, Quellen nicht wohl in einem bedeutend über dieselben erhöhten Niveau entspringen können, wenn nicht das Bachbette, so wie der Quellen-Ursprung Felsengrund haben. Es ist auch bekannt, dafs es grofse Schwierigkeiten hat, den Quellenspiegel mehrere Fufs über den Bachspiegel in die Höhe zu treiben, um jenen vor Ueberschwemmungen zu sichern. Steigt nun eine an Kohlensäuregas reiche Mineralquelle schräg aus der Tiefe herauf, und mündet sich dieser Kanal an

der tiefsten Stelle des Thales im Bachbette, so kann es geschehen, dafs dort gar kein Gas oder doch nur wenig zum Vorschein kommt, wenn dasselbe schon an einer früheren Stelle des Quellenlaufes durch lockeres Erdreich einen Ausweg gefunden hat. So kenne ich eine an Wasser aufserordentlich ergiebige Mineralquelle, die einige Fufs über dem Bach aus dem Abhange des Ufers abfliefst, ohne dafs die mindeste Gasentwicklung bemerkbar wird. Die bedeutende Ocherablagerung dieser Quelle läfst aber auf einen reichen Gasgehalt schliefsen, und dieser ist gar nicht fern zu suchen; denn einige hundert Fufs oberhalb des Quellenausflusses, in einem etwa 20 Fufs höheren Niveau, ist eine Grube so mit Kohlensäuregas erfüllt, dafs man sich nur mit Lebensgefahr hineinwagen kann. Wahrscheinlich ist eben so der vorhin erwähnte sogenannte *Brudeldreis* nichts anderes als eine Gasentwicklung aus der Quellenader, welcher der ganz in der Nähe des *Kyllflusses* und in fast gleichem Niveau mit ihm entspringende *Birresborner* Mineralquelle ihren Ursprung verdankt, und eben so mag die sogenannte Dunsthöhle zu *Pyrmont* (die Gasentwicklung aus dem bunten Sandstein, welche 66 Fufs über dem Spiegel der Trinkquelle liegt) blofs ein Gasausflufs aus den Quellenadern dieser Mineralquellen seyn.

Dafs solche Gasentwicklungen aus Quellenadern, die ihren Wasserausflufs an tieferen Stellen haben, am leichtesten an höher gelegenen Punkten zum Vorschein kommen werden, wenn die Quellmündung im Bache oder Flusse selbst sich befindet und das Wasser dort sehr tief ist, ist leicht einzusehen. Denn da alle in der vulkanischen *Eifel* und in den Umgebungen des *Laacher Sees* bis jetzt von mir beobachteten Kohlensäuregas-Entwicklungen aus Mineralquellen nur eine schwache Spannung zeigen, so dafs sie höchstens den Druck einer 3 bis 5 Zoll hohen Wassersäule überwinden können, so kann natürlich eine in einem Bache oder Flusse von mehreren

Fuſs Tiefe sich mündende Mineralquelle dort gar keine Gasentwicklung zeigen, sondern das auf ihrem Laufe aus dem Wasser sich entwickelnde Gas wird da, wo es keinen Wasserdruck zu überwinden hat, also gerade auf trocknen Anhöhen durch Spalten und Risse des Gesteins oder durch lockeren Erdboden hervordringen, und so das Ansehen geben, als sey diese Gasentwicklung eine von Wasserquellen ganz unabhängige Gasquelle.

Bei Beobachtung des senkrechten Aufsteigens der Gasblasen aus Mineralquellen wird man so leicht versucht zur Annahme, daſs es aus der gröſsten Tiefe, wo die Kohlensäure-Entwicklung ihren Ursprung nimmt, in senkrechter Richtung erfolge. Daſs dieses nur selten der Fall seyn könne, lehrt schon der innere Bau der Erde, so weit er aus entblöſsten Felswänden, so wie durch den Bergbau bekannt ist; denn die Gebirgsspalten, welche die Kanäle für die Quellen bilden, ziehen sich in den verschiedensten Richtungen aus der Tiefe auf die Oberfläche. Bei Fassung mehrerer Mineralquellen mit reicher Gasentwicklung, wobei ich gegenwärtig war, zum Theil selbst die Arbeiten leitete, habe ich mehrere Male bemerkt, wie sich die Wasser- und Gaskanäle oft sehr weit in fast horizontaler oder doch in nur wenig geneigter Richtung fortziehen. Eine sehr reiche Gasentwicklung, die sich beim Ausgraben des Terrains verlor, fand sich erst in einer horizontalen Entfernung von 20 und einigen Fuſs wieder. An einer anderen Stelle bemerkte man in einer kleinen Vertiefung Kohlensäure-Entwicklung, und zwar mit Blasenwerfen, wenn jene mit Regenwasser gefüllt war, sonst bei trockner Jahreszeit nur durch den Geruch und an erstickten in der Vertiefung liegenden kleinen Thieren erkennbar. Man teufte an dieser Stelle einen kleinen Schacht ab, und kam 9 Fuſs tief auf eine sehr wasser- und gasreiche Mineralquelle. Da das Wasser mit seiner Gasentwicklung nicht senkrecht aus der Tiefe heraufstieg, sondern seitwärts aus einer Spalte im

Trafs hervorkam, so verfolgte man die Quellenader eine Strecke weit; allein sie behielt in einer Länge von 10 bis 12 Fufs ihre fast horizontale Richtung bei, und wahrscheinlich mag sie sich in dieser Richtung noch weit fortgezogen haben. Hier hätte man leicht versucht werden können, die Gasentwicklung in jener kleinen Vertiefung für eine Gasquelle zu halten, wenn nicht das Nachgraben gezeigt hätte, dafs sie eine Gasexhalation aus einer darunter befindlichen Mineralquelle ist.

Wenn es nun nach allem diesen sehr wahrscheinlich ist, dafs die meisten Kohlensäuregas-Entwicklungen aus der Erde nichts anderes, als Exhalationen aus tiefer fliefsenden Mineralquellen sind, so will ich doch nicht damit die Behauptung aufstellen, dafs es gar keine Gasquellen geben könne. In einem durch frühere vulkanische Eruptionen, durch Hebungen halbgeschmolzener Massen, und nachherige Erkaltung und Erhärtung derselben zerklüfteten Gebirge, ist es nicht wohl denkbar, dafs Spalten, die sich von der Erdoberfläche bis zu gröfserer oder geringerer Tiefe hinabziehen, blofs mit Gas gefüllt seyn und sonach Gaskanäle bilden können, sondern sie werden stets mit Wasser erfüllt seyn, welches das Kohlensäuregas in der Tiefe unter starkem hydrostatischen Druck absorbirt und auf der Oberfläche gröfstentheils wieder von sich giebt. Dagegen in einem nicht so sehr zerklüfteten Gebirge mögen sich wohl die Gaskanäle, die in der Tiefe doch nothwendig gedacht werden müssen, sehr nahe an die Oberfläche heraufziehen und dort in mit Wasser gefüllte weitere Spalten einmünden. Es ist denkbar, dafs in dieser geringen Tiefe nur ein Theil des Kohlensäuregases vom Wasser absorbirt wird, der gröfsere dagegen unabsorbirt durch das sperrende Wasser herauftritt und auf der Oberfläche als eigentliche Gasquelle zum Vorschein kommt. Solche Verhältnisse scheinen namentlich zu *Meinberg* in *Lippe-Detmold* statt zu finden. Die dortigen Mineralquellen zeichnen sich näm-

lich durch eine sehr veränderliche Temperatur aus, die während des Jahres zwischen 5° und 11° R. schwankt. Diese Veränderlichkeit läfst mit Bestimmtheit vermuthen, dafs die Bildung jener Mineralquellen, d. h. die Absorption des Kohlensäuregases durch das Wasser, sehr nahe der Erdoberfläche erfolgen müsse. Approximativ kann man sogar diese Tiefe angeben. Alle Quellen nämlich, die aus einer geringeren Tiefe kommen, als die ist, bis zu welcher die Einflüsse der äufseren Lufttemperatur dringen, werden natürlich keine constante Temperatur zeigen. Die Tiefe aber, in welcher die Erdtemperatur anfängt constant zu werden, kann nicht an allen Orten unserer Erde dieselbe seyn, indem sie offenbar eine Function des Umfangs der thermometrischen Variationen der Lufttemperatur des Orts ist, je geringer dieser Umfang, desto kleiner jene Tiefe, und umgekehrt. Daher wird diese Tiefe in niederen Breiten gröfser als in höheren seyn. So fand auch Boussingault [1]), dafs diese Tiefe in den Tropen zwischen dem 11ten Grade nördlicher und dem 5ten südlicher Breite kaum 1 Fufs beträgt, indem Thermometer, in ein 8 bis 12 Zoll tiefes Loch unter Bedachung versenkt, entweder gar nicht, oder doch nur höchstens um einige Zehntheile eines Grades variirten. Arago fand dagegen den Stand eines Thermometers, 25 Fufs unter der Oberfläche von *Paris*, noch nicht constant. D'Aubisson setzt diese Tiefe zwischen 46 und 61 F., und Kupffer 77 Fufs unter der Erdoberfläche. In dem nördlichen *Sibirien* scheint sich diese Tiefe bis über 90 Fufs herabzuziehen [2]), indem selbst noch in dieser Tiefe

1) *Annal. de chim. et de phys. T. LIII p.* 225 *et suiv.*

2) Diese Annalen, Bd. XXVIII S. 631.

das Erdreich gefroren gefunden wurde. Diesen Beobachtungen gemäfs dürfte die Tiefe, in welcher das Kohlensäuregas zu *Meinberg* in die Wasserkanäle tritt, ungefähr 50 Fufs unter der Erdoberfläche zu suchen seyn [1]).

Für die Bildung dieser Mineralquellen in so geringer Tiefe spricht auch noch der Umstand, dafs das Kohlensäuregas, welches sich aus denselben entwickelt, eine bei weitem gröfsere Expansivkraft besitzt, als irgend eine Gasexhalation aus den vielen Mineralquellen, die ich in den Umgebungen des *Laacher Sees* untersucht habe. Keine dieser letzteren kann mehr als den Druck einer höchstens 5 Zoll hohen Wassersäule überwinden, während, wie ich fand, das zu *Meinberg* ausströmende Gas den Druck einer 12 Zoll hohen Wassersäule mit Leichtigkeit überwand, und ohne Zweifel den Widerstand einer einige Fufs hohen Wassersäule überwunden haben würde. Diese verhältnifsmäfsig bedeutende Expansivkraft des ausströmenden Gases läfst aber vermuthen, dafs es

1) Es ist indefs zu bemerken, dafs selbst die Temperatur von Quellen, die constant die mittlere des Orts übertrifft, dennoch während des Jahrs einige Schwankungen zeigen und dem Gange der äufseren Lufttemperatur folgen kann. So ist die aus 12monatlichen Beobachtungen abgeleitete mittlere Temperatur einer Soole zu *Werl* in *Westphalen* 9°,6743 R., das Maximum im Juli 10°,32, das Minimum im December 9°. Gleichwohl müssen wir annehmen, dafs diese Soole aus einer Tiefe kommt, wo schon eine die mittlere Lufttemperatur übersteigende Wärme herrscht; denn diese wird in *Werl* zwischen 7° und 8° R. fallen. Es können also selbst bis dahin Wasser dringen, ohne dafs ihre von aufsen mitgebrachte Temperatur ganz aufgehoben wird. Da aber die mittlere Temperatur der *Meinberger* Mineralquellen ziemlich nahe der mittleren der dortigen süfsen Quellen oder der dieser entsprechenden mittleren von *Meinberg* kommt, so können die Wasser dieser Mineralquellen noch nicht dahin gelangen wo die Temperaturzunahme im Innern der Erde anfängt.

von seinem Ursprunge her als Gas ausströmt, ohne vorhorher von Wasser absorbirt gewesen zu seyn; denn Gas, welches sich aus Wasser, von dem es absorbirt war, in Folge des sich beim Heraufsteigen desselben vermindernden hydrostatischen Drucks entwickelt, kann natürlich nur eine dem äufseren Luftdrucke gleichkommende oder doch nur sehr wenig denselben übertreffende Expansivkraft haben.

Diejenigen, welche das Emporsteigen der Mineralquellen aus einer Wirkung des Druckes, den das Wasser von dem in dem unterirdischen Laboratorium erzeugten Kohlensäuregas erleidet, erklären, bedenken wohl nicht, dafs damit die Regelmäfsigkeit in dem Hervorquellen derselben unvereinbar ist. Ich habe viele an Kohlensäure reiche Mineralquellen zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten anhaltend zu beobachten Gelegenheit gehabt, und stets eine ungemeine Regelmäfsigkeit in dem Hervorquellen und Abfliefsen des Wassers und in der Entwicklung des Kohlensäuregases bemerkt. Die letztere erfolgt aus den an Kohlensäure sehr reichen Mineralquellen in ununterbrochenen Strömen, so dafs die ganze Quelle zu kochen scheint; aus den hingegen minder reichen steigt das Gas entweder in zahllosen kleinen Bläschen, oder periodisch in einzelnen gröfseren Blasen auf. Uebrigens richtet sich die Gröfse der Blasen auch nach der Beschaffenheit des Terrains; kommt die Quelle aus gröfseren Spalten des Gebirges, so sind die Blasen grofs, kommt sie aus vielen kleinen Oeffnungen einer porösen Steinart, z. B. aus Trafs, so sind sie oft nicht gröfser als die Gasperlen aus Champagner Wein. Unter mehreren Beispielen einer merkwürdigen Regelmäfsigkeit in der Entwicklung des Kohlensäuregases führe ich nur folgendes an. Vor 8 Jahren sah ich in einer Mineralquelle neben vielen kleinen ununterbrochen aufsteigenden Gasbläschen einzelne gröfsere sich erheben, die in regelmäfsigen Zeit-

intervallen von $1\frac{1}{5}$ Secunde ohne Unterbrechung auf einander folgten, und 7 Jahre später, als ich diese Quelle wieder besuchte, zeigte sich genau noch dasselbe Verhalten. Erfolgte das Aufsteigen des Wassers nach Art eines Heronsballes, so müfste Wasser und Gas mit einander abwechseln, wie diefs beim stofsweifsen Hervortreten des *Sprudels* und des *Neubrunnens* zu *Carlsbad* [1]), so wie in einem viel grofsartigeren Styl beim *Geyser* und *Strok* auf *Island* [2]) der Fall ist. Bei allen Mineralquellen hingegen, wo ein periodisches Aufsteigen des Kohlensäuregases stattfindet, zeigt sich durchaus keine Unregelmäfsigkeit in dem Hervorquellen des Wassers. Dafs die Art der Kohlensäure-Entwicklung abhänge von der verschiedenen Richtung und von ungleicher Weite der Quellenadern, von kleinen Höhlungen an Stellen, wo dieselben wenig geneigt sich fortziehen, und in welchen locale Anhäufungen von Gas sich bilden und von anderen formellen Verschiedenheiten in dem unterirdischen Wasserlaufe, ist leicht einzusehen. Dafs hier und da sogar gröfsere Klüfte mit comprimirtem Kohlensäuregas und auch mit anderen Gasarten angefüllt im Innern der Erde vorhanden sind, zeigen mehrere, beim Bohren nach Mineralquellen und artesischen Brunnen, beobachtete Erscheinungen [3]).

Wenn demnach das Hervorspringen der Quellen, mit sehr wenigen Ausnahmen, eine Wirkung des hydrostatischen Drucks höher gelegener Wasserbehälter ist, so mufs man noch die Frage aufwerfen, wie in einen geschlossenen unterirdischen Wasserlauf ein Gas treten könne,

1) Gilb. Annal. Bd. LXXIV S. 126.

2) Ebend. Bd. XLIII S. 50.

3) S. unter anderen Brandes, die Mineralquellen etc. zu Meinberg. Lemgo 1832. S. 231 u. fg. — Die artesischen Brunnen in und um Wien, von v. Jacquin und Partsch. Wien 1831. — Hericart de Thury in *Ann. de chim. et de phys. T LIII p.* 208.

ohne daſs jener gestört werde. Denn es lassen sich kaum Processe im Innern der Erde denken, in denen durch bloſses Zusammentreffen des Wassers mit Steinmassen, etwa mit kohlensaurem Kalk, Kohlensäure aufgenommen werden könnte, ohne daſs dieselbe vorher ausgeschieden worden wäre. Selbst wenn wir dem Obigen entgegen annehmen wollten, daſs die von den eindringenden Meteorwassern aufgenommene Kohlensäure stets im liquiden Zustande vorhanden wäre, so würden dieselben doch bald nach Aufnahme dieses Liquidums bis zum Orte seiner Entstehung gelangen. Da aber der verhältniſsmäſsig geringe Gehalt der Säuerlinge an fixen Bestandtheilen keine Spuren energischer Processe in und mit dem Wasser zeigt, so dürften dieselben durch die Gegenwart von Wasser eher gestört als befördert werden.

Um zu erfahren, welchen Einfluſs das Hinzutreten eines Gases zu einem hydrostatischen Wasserlaufe habe, verband ich zwei 4 Fuſs lange Glasröhren mit einer messingenen Röhre, so daſs sie einen umgekehrten Heber bildeten. An der messingenen Röhre befand sich, unter einem rechten Winkel abstehend, ein zweites Rohr mit einem Hahn von enger Oeffnung des Hahnschlüssels. In dieses Seitenrohr wurde eine kleine Tubulatretorte gekittet. War der Hahn verschlossen, so bildete der Apparat eine ununterbrochene Wasserleitung. Selbst, wenn er ungeschlossen war, lief Wasser oben aus dem kürzeren Schenkel so lange ununterbrochen aus, als in den längeren eingegossen wurde; denn die in der Retorte eingeschlossene Luft wurde bloſs etwas comprimirt, ohne daſs aber wegen der engen Oeffnung des Hahnschlüssels Wasser ein- und austreten konnte. Wurde endlich in der Retorte Kohlensäuregas entwickelt und der Hahn geöffnet, so trat das Gas in den Wasserlauf in einzelnen Blasen, stieg in den kürzeren Schenkel herauf und entwickelte sich aus dem Wasser eines oben angebrachten kleinen Bassins. Während dieser Kohlensäure-Entwicklung in diesem, das

treue Bild einer Mineralquelle darstellenden Apparate lief das Wasser ohne Unterbrechung aus dem Bassin ab, und nur in dem längeren Schenkel oscillirte die Wassersäule wenig. Wenn nun unter diesen Umständen, wo jede in den Wasserlauf eintretende Gasblase die Röhre ganz ausfüllte, und beim Heraustreten eine augenblickliche Unterbrechung des Wasserlaufes herbeiführen mufste, dennoch keine merkliche Störung in dem Abflusse wahrzunehmen war, so kann diefs in der Natur um so weniger geschehen, da hier wohl selten die Gasblasen die Wasserkanäle ganz ausfüllen. Wenn endlich das Zutreten des Kohlensäuregases zum Wasserlaufe in der Tiefe unter starkem hydrostatischen Drucke erfolgt, so wird das Gas sogleich absorbirt, kann daher noch weniger störend auf denselben einwirken, und kommt erst wieder nach und nach zum Vorschein, wenn der Wasserdruck in den höheren Punkten der Leitung abnimmt.

Wir brauchen demnach, um die Absorption des Kohlensäuregases durch das Wasser und die nachherige Auflösung der Bestandtheile in diesem Kohlensäure-Wasser, mit einem Worte, um die Bildung einer gasreichen Mineralquelle zu erklären, blofs anzunehmen, dafs enge Kanäle im Innern der Erde, aus der Tiefe kommend, in weitere sich münden, jene Kohlensäuregas zuführen, und diese mit Wasser erfüllt sind.

XXVI. *Betrachtungen über die heifsen Quellen der Cordilleren; von Hrn.* Boussingault.

(*Ann. de chim. et de phys. T. LII p.* 181.)

Die Geologen sind noch getheilter Meinung über die Ursache der Wärme heifser Quellen. Die einen leiten diese Wärme von der hohen Temperatur des Innern der Erde ab, die anderen dagegen von einer localen chemi-

schen Action, wie eine vulkanische Ursache seyn könnte. Laplace ist, glaube ich, der Erste, welcher die Wärme heifser Quellen aus der hohen Temperatur des Erdinnern erklärte, und man mufs bekennen, dafs man an mehren Punkten der Cordilleren Thatsachen beobachtet, die diese sinnreiche Erklärung unterstützen. So glaubt man in der Küstencordillere von Venezuela zu bemerken, dafs die heifsen Quellen eine desto geringere Temperatur besitzen, je höher sie liegen. Die heifse Quelle von *Trincheras* bei *Puerto - Cabello*, welche fast im Niveau des Meeres liegt, besitzt eine Temperatur von 97° C., wogegen die Quelle von *Mariana*, welche schon in einer Höhe von 476 Meter vorkommt, nur 64° C. zeigt, und die Quelle von *Onoto* in 702 Meter Höhe gar nur 44°,5 C.

In der Trachytformation, vor allem in der Nachbarschaft von Vulkanen, beobachtet man diese regelmäfsige Abnahme in der Temperatur der heifsen Quellen nicht mehr, vielmehr scheint es, dafs hier die örtliche Ursache, welche die vulkanischen Erscheinungen veranlafst, einen merkbaren Einflufs auf die Temperatur dieser Gewässer ausübe. Es wird also ungemein interessant zu untersuchen, ob die heifsen Quellen ihren Ursprung in den Essen der Vulkane haben. Es schien mir möglich, diese Frage zu beantworten, wenn man die Wässer der heifsen Quellen in der Nähe der Vulkane chemisch untersuche und dabei vor allem auf die Natur der aus ihnen entweichenden Gase achte. Wären nämlich diese Gase dieselben, welche wir in den Krateren auffinden, so würde man mit starkem Grund vermuthen dürfen, dafs jene Wässer mit den in den Essen der Vulkane befindlichen Stoffen in Berührung kamen. Dann erlangt die Bestimmung der in den Mineralwässern gelösten Salze ein neues Interesse, weil man diese als die löslichen Stoffe betrachten mufs, welche im Innern der Vulkane vorhanden sind oder gebildet werden.

Dergleichen Betrachtungen haben mich veranlafst, die Mineralwässer, die ich auf meinen Reisen antraf, zu analysiren. Ich begnüge mich, die erhaltenen Resultate anzuführen und übergehe das Detail der chemischen Operationen.

Heifse Quellen in der Nähe des Vulkan Tolima: 1) *Schwefelwasser von Juan* in etwa 4000 Meter Höhe und von 32° C. enthält Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure. — 2) *Wasser von Toche in der (Solfatara) Quindiu*, Höhe 1955 Met., Temp. 35°,5 C., Bestandtheile: freie Kohlensäure in grofser Menge, kohlensaurer Kalk 0,00015, Chlornatrium 0,00002, kohlensaures Eisen und Kieselerde Spuren.

Quellen in der Nähe des Vulkan Puracé: 1) *Aguatibia*, Höhe 4000 Met., Temp. 36° C., Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure, keine merkliche Menge von Salzen. — 2) *Wasser von Coconuco*, Höhe 2500 Met., Temp. 72°,8 C., Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffgas in sehr grofser Menge, schwefelsaures Natron 0,00390, Chlornatrium 0,00275, doppelt-kohlensaur. Natron 0,00069, kohlensaurer Kalk 0,00010, Kieselerde 0,0005. Es setzt eine Concretion ab, auf die ich in einer besonderen Abhandlung zurückkommen werde [1]).

1) Hr. Boussingault hat diesen Aufsatz in den *Ann. de chim. et de phys. T. LII p.* 396 mitgetheilt. Folgendes ist das Wesentliche seines Inhalts.

Das Dorf Coconuco, bei dem die in Rede stehende Quelle entspringt, liegt an der Strafse von Popayan nach dem Vulkan Puracé, in einer höchst romantischen Gegend, wo man den Blick zugleich in das versengende Cancathal und auf die Schneemassen des Puracé und des Haila hat, und eines ewigen Frühlings geniefst. In demselben Hochthale findet sich der schöne Wasserfall des Rio Vinagre. Die erwähnte Quelle schiefst mit grofser Heftigkeit aus Trachyt hervor, und verbreitet eine solche Menge Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas, dafs es gefährlich ist, lange dicht bei ihr zu verweilen. Defsungeachtet enthält das Wasser (wegen seiner hohen Temperatur, welche 72°,8 C. beträgt)

Quellen in der Nähe des Vulkan Pasto. Wasser von Pandiaco, Höhe 2571 Met., Temp. 36° C. Bestandtheile: Kohlensäure, ferner doppelt-kohlensaurer Kalk 0,00005, kohlensaures Natron 0,00061, kohlensaure Magnesia, kohlensaures Eisen, Kieselerde Spuren. Es setzt einen Kieselsinter in so beträchtlicher Menge ab, daſs mehre Kalköfen darauf errichtet sind.

Vulkan Tuquères. Auf dem Wege von Tuquères nach Guachucal sieht man eine kalte Quelle aus der sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Vulkan Cumbal. Zwischen ihm und dem Gletscher

wenn es erkaltet ist, nichts mehr vom Schwefelwasserstoffgase, und, wenn man es durch Kochen von der kleinen Menge kohlensauren Kalks befreit hat, nur die bereits angegebenen Natronsalze, und auſserdem (wie Hr. B. hier bemerkt) Spuren von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Manganoxydul. Der Fels, aus dem diese Quelle entspringt, ist mit einem aus dem Wasser abgelagerten Absatz überzogen. Derselbe ist schmutzig weiſs, durchscheinend und vom specifischen Gewicht 2,77. Er ritzt Kalkspath stark, wird aber vom Fluſsspath geritzt. Er löst sich unter Aufbrausen, aber langsamer wie Kalkspath, darin dem Dolomit ähnelnd. Vor dem Löthrohr wird er schwarz und giebt dann Chlor bei Behandlung mit Salzsäure. Eine damit angestellte Analyse ergab als Bestandtheile dieses Absatzes: kohlensauren Kalk 0,742, kohlensaures Mangan 0,210, kohlensaure Magnesia 0,040 und schwefelsaures Natron 0,008. Hienach ist Hr. B. geneigt denselben als eine Verbindung von 4 Atomen oder 77 Proc. kohlensauren Kalk und 1 Atom oder 23 Proc. kohlensauren Mangan (oxydul?) zu betrachten, wobei er jedoch an die Isomorphie beider Salze erinnert. Mangan ist zuerst von Bergmann in einem Mineralwasser angetroffen, und später von Berzelius im Kalksinter von Carlsbad; allein so reichlich, wie es im Wasser von Coconuco vorkommt, meint Hr. B., sey es wohl noch in keiner heiſsen Quelle aufgefunden worden. Das Mangan wurde übrigens aus der salzsauren Lösung des Absatzes durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt, das Schwefelmangan wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit kohlensaurem Alkali gefällt und in Oxydul-Oxyd verwandelt. Die übrigen Bestandtheile wurden auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Fluſssäure, nach der Hr. B. eigends suchte, fand sich nicht.

von Chili kennt man eine sehr ergiebige Mineralquelle, die Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entweichen läfst, und deren Wasser so heifs ist, dafs darin ein Ei hart wird.

Vulkan Antisana. In der Meierei *Lysco* in 3549 Meter Höhe findet man eine Quelle von 27°,2 C. Temperatur, deren Wasser viel Kohlensäure so wie Eisen enthält, und einen Kalksinter absetzt, der, wie zu *Pandiaco*, zu einen Kalkbruch geworden ist.

Vulkan Cotopaxi. Im Indianerdorf *Alangazi* am Fufse des Cotopaxi giebt es mehre heifse Quellen. Die von *los Belermos* besitzt eine Temperatur von 36°,7 C., und ein Wasser, das fast rein ist, nur Spuren von Chlornatrium, Chlormagnium und Chlorcalcium enthält. Auch mehre Schwefelwässer finden sich in den Umgebungen des Cotopaxi.

Vulkan Tunguragua. Der Tunguragua zeigt an seinem Fufse mehre heifse Quellen. Die Quelle von *los Baños* hat grofsen Ruf im Lande; sie ist eisenhaltig, besitzt eine Temperatur von 54°,4 C., läfst viel Kohlensäure entweichen und setzt einen mit kohlensaurem Kalk gemengten Ocker ab. Das Dörfchen los Baños liegt 1909 Meter über dem Meere, an der Strafse von Quito zu den Missionen am Amazonenflufs.

Eine andere Quelle am Tunguragua ist die im Giefsbache *Batcun*, aus der man ein abführendes Salz gewinnt, dem grofse Heilkräfte zugeschrieben werden. Das Wasser enthält: schwefelsauren Kalk 0,00072, schwefelsaure Magnesia 0,0012, schwefelsaures Natron 0,00443, Chlornatrium 0,00158, Kieselerde Spuren.

Der *Chimborazo*, der offenbar ein alter Vulkan ist, zeigt bei Mocha Quellen, aus denen sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Endlich giebt es in der Umgegend von *Cuenca*, in einer von Porphyren gehobenen Sandsteinformation, welche erstere sich an die Trachyte des Vulkans *Sangay*

anschliefsen, eine sehr heifse Quelle, welche die nämlichen Gase in grofser Menge liefert.

Die eben angeführten Thatsachen sind, wie mir scheint, hinreichend, auf eine allgemeine Weise festzustellen, dafs Gase, welche die in der Nachbarschaft der Vulkane entspringenden Quellen begleiten, dieselben sind, welche in den Krateren dieser Vulkane angetroffen werden [1]. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dafs die heifsen Quellen in der Trachytformation der Cordilleren ihre hohe Temperatur unterirdischem Feuer zu danken haben, und sehr natürlich stellt sich dabei der Gedanke ein, dafs die Salze durch die aus dem Innern der Vulkane kommende Wässer aufglöst oder mit fortgerissen worden sind. In der Annahme, dafs die in den heifsen Wässern enthaltenen Salze sich im Innern der Vulkane der Cordilleren vorfinden, kann man die Gegenwart des Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffgases in deren Krateren ziemlich genügend erklären. So läfst sich die Kohlensäure als ein Product vom kohlensauren Kalk oder vom kohlensauren Natron ansehen. Im ersteren Fall würde blofse Hitze zur Entwicklung dieses Gases hinreichend seyn, im zweiten müfste man, aufser der hohen Temperatur, noch annehmen, dafs das kohlensaure Alkali mit einer kiesel- oder thonerdehaltigen Substanz, z. B. mit dem Trachytfels selbst in Berührung käme.

Was das Schwefelwasserstoffgas betrifft, so kann man sich denken, es sey aus der Reaction von Wasserdampf auf Schwefelnatrium entstanden. Denn daraus würde schwefelsaures Natron entstehen, ein Salz, das man in den meisten heifsen Quellen antrifft, und Schwefelwasserstoffgas, welches sich sowohl in diesen Quellen als in den Krateren der Vulkane vorfindet.

Geht man dieser Erklärung weiter nach, so mufs man auch von den Reactionen Rechenschaft ablegen, wel-

1) Siehe Hrn. Boussingault's Untersuchung dieser Gase, Bd. XXXI S. 148 dieser Annalen. *P.*

che das Chlornatrium darbieten könnte; denn da dieses Salz in der Mehrzahl der heifsen Quellen vorhanden ist, so müfste es, nach unserer Hypothese, auch in den Essen der Vulkane zugegen seyn. Wenn nun Chloride von Alkalien unter Mitwirkung von Wasserdampf zusammenkommen in einer hohen Temperatur, so entwickelt sich Chlorwasserstoffgas. Dieses Gas findet sich aber, wie ich beobachtete, nicht unter den elastischen Flüssigkeiten, welche aus den Aequatoreal-Vulkanen hervorströmen. Vielleicht, dafs die Abwesenheit dieses Gases von der Ursache herrührt, welche sie nie im freien Zustande in den heifsen Quellen finden läfst, und welche in der Anwesenheit kohlensaurer Salze begründet ist. Begreiflicherweise kann nämlich Chlorwasserstoffsäure nie mit kohlensauren Salzen zusammenkommen, ohne sie zu zersetzen. Wenn also diese Salze, gemengt mit Chlornatrium und anderen Salzen, wirklich in den Essen der Vulkane vorkommen, so ist einzusehen, dafs sie von der Chlorwasserstoffsäure in dem Maafse als sie frei ward, zersetzt werden müssen, unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung neuer Chloride von Alkalien und Erden. Kommen dagegen in einem Vulkan Chloride ohne Beimengung von kohlensauren Salzen vor, so könnte sich Chlorwasserstoffsäure entwickeln. In dieser Hypothese könnten also die Chlorwasserstoff- und Kohlensäure nur dann zusammen vorkommen, wenn die mit den Carbonaten gemengten Alkali-Chloride vorwalteten.

Ich werde diese Betrachtungen über die heifsen Quellen mit der Untersuchung beschliefsen, ob die Temperatur derselben Veränderungen unterworfen sey.

Im J. 1800 fand Hr. v. Humboldt die Temperatur der Quelle *Mariara* zu 59°,3 C., Rivero und ich dagegen im J. 1823 zu 64° C. Ein so beträchtlicher Unterschied, wie der von 4°,8 C. kann nicht einem Fehler unserer Thermometer zugeschrieben werden, zumal da unsere Beobachtungen mit demselben zu Guayra und

Caracas vollkommen mit denen daselbst von Hrn. von Humboldt angestellten übereinstimmen. Eher liefse sich fürchten, dafs, da die Quelle Mariara, einen beträchtlichen Bach bildet, die Beobachtungen nicht genau an derselben Stelle gemacht worden seyen, wiewohl im Allgemeinen der Beobachter, welcher die Temperatur einer heifsen Quelle bestimmen will, sie nicht blofs an einer einzigen Stelle nimmt, sondern die heifseste aufzufinden sucht. Uebrigens verschwinden die Einwürfe, welche man gegen die Beobachtungen an der Mariara erheben könnte, vollkommen gegen die, welche bei der Quelle las Trincheras bei Puerto-Cabello gemacht wurden. Bei las Trincheras tritt das Wasser aus zwei kleinen dicht neben einander im Granit ausgehöhlten Bassins hervor. Das gröfste derselben fafst ungefähr zwei Kubikfufs. Hr. v. Humboldt giebt für die Temperatur des heifsen Wassers von las Trincheras 90°,4 C. an, wir dagegen fanden 23 Jahre später die Temperatur des einen Bassins 92°,2 C. und des anderen 97° C. Unsere Beobtungen wie die des Hrn. v. Humboldt sind im Februar angestellt. Es scheint demnach, dafs sich während des kurzen Zeitraums von 23 Jahren die Temperatur der heifsen Quellen von Mariara und las Trincheras um mehre Grade erhöht habe. Es ist zu bemerken, dafs in der Zwischenzeit, welche die Reise des Hrn. v. Humboldt von der unsrigen in der Küstenkette trennt, Venezuela durch das grofse Erdbeben vom 26. März 1812 erschüttert ward, welches zugleich Caracas und alle in der östlichen Cordillere liegenden Städte zerstörte und mehr als 30000 Menschen tödtete. Die heifsen Quellen, welche aus dem Granit der Küsten-Cordillere entspringen, sind fast rein; sie enthalten nur eine kleine Menge Kieselerde gelöst und Schwefelwasserstoffgas gemengt mit etwas Stickgas. Ihre Zusammensetzung ist identisch mit der, die aus der Einwirkung des Wassers auf Schwefelsilicium erfolgen würde. Schüttet man Wasser auf Schwefelsilicium, so wird, un-

ter Wärmeerregung, ein Theil des Wassers zersetzt, und seine Elemente verbinden sich mit den Elementen des Schwefelsiliciums dergestalt, dafs lösliche Kieselerde und Schwefelwasserstoffsäure gebildet werden, mit einem Wort es entsteht ein heifses Mineralwasser, das Kieselerde und Schwefelwasserstoffgas enthält. Und so ist auch die Zusammensetzung der heifsen Mineralwässer in der Granitformation von Venezuela.

XXVII. *Einige Bemerkungen über die Temperatur der Quellen; von A. T. Kupffer.*

Quellen, die aus demselben Boden entspringen, zeigen oft um 1° und mehr verschiedene Temperaturen. Diese Erscheinung ist leicht zu erklären, da die Temperatur der Erde mit der Tiefe zunimmt, so mufs eine Quelle desto wärmer seyn, je tiefer sie entspringt. Hat man nun mehrere solche Beobachtungen vor sich, so entsteht die Frage: welches ist die wahre Temperatur des Bodens an der Oberfläche oder in einer bestimmten Tiefe?

Wenn man die Tiefe wüfste, aus welcher eine Quelle entspringt, so wäre es leicht, ihre Temperatur auf die Tiefe 0° oder auf die Oberfläche zu reduciren; denn man weifs ziemlich genau, um wie viel die mittlere Temperatur der Erde mit der Tiefe zunimmt. Aber leider ist diese Tiefe durchaus unbekannt; nur so viel weifs man, je tiefer man in die Oberfläche eindringt, desto geringer sind die Aenderungen, die die Temperatur im Laufe eines Jahres erleidet. Man kann aber, wenn diese Aenderungen ganz verschwindend sind, wie es bei Mineralquellen (die aus einer sehr grofsen Tiefe hervordringen, und die immer wärmer sind, als die Quellen süfsen Wassers) der Fall ist, aus ihrer Gröfse auf die Tiefe der Quelle schliefsen.

Es sey v die gröfste Aenderung, die die Temperatur einer Quelle im Lauf eines Jahres erleidet, oder die Differenz der gröfsten und kleinsten Temperatur, u ihre Tiefe unterhalb der Oberfläche, so hat man bekanntlich:

$$v = Ae^{-\alpha u} + A'e^{-\alpha u \sqrt{2}} \; \ldots\ldots \; \text{(I)}$$

Hier bedeutet α den constanten Factor $\sqrt{\frac{h}{k}}$, der aus der Analyse Fourier's bekannt ist; A, A' sind willkührliche Constanten. Diese Formel ist nur annäherungsweise richtig, und kommt der Wahrheit desto näher, je gröfser u ist. Ist die Tiefe u beträchtlich, so kann man beim ersten Gliede stehen bleiben, und so schreiben:

$$v = A''e^{-\alpha u} \; \ldots\ldots\ldots\ldots \; \text{(II)}$$

Um die Resultate der Beobachtung mit dem Ergebnifs dieser Formel zu vergleichen, wollen wir die Tiefen von derjenigen der kältesten Quelle (welche also der Oberfläche am nächsten liegt) an zählen, und den Differenzen der mittleren Temperaturen der Quellen gleich setzen; wir wissen ja, dafs die Zunahme, welche die mittlere Temperatur der Erdschichten erleidet, der Zunahme ihrer Tiefe proportional ist.

Wahlenberg hat in der Nähe von Upsala die Temperatur von vier Quellen mit grofser Sorgfalt beobachtet, und folgende Resultate erhalten:

No. 1. Quelle von Lafsbybackar bei Upsala.

1809.	1. Nov.	7°,2 C.	1810.	4. Jan.	3°,0 C.
	5. -	6,6		19. -	2,6
	11. -	5,9		27. -	2,5
	20. -	4,7		6. Febr.	2,3
	20. -	3,8		8. -	2,25
	5. Dec.	3,6		12. -	2,25
	13. -	3,6		22. -	1,9
	22. -	3,0		4. März	1,7
	24. -	3,1		13. -	1,5

1810.	25. April	1°,2 C.	1810.	3. Juni	4°,0
	28. -	1 ,2		6. -	5 ,1
	1. Mai	1 ,2		10. -	6 ,3
	6. -	1 ,2		13. -	6 ,5
	10. -	1 ,2		17. -	7 ,7
	13. -	1 ,3		25. Aug.	12 ,5
	18. -	1 ,2		1. Sept.	12 ,2
	24. -	1 ,7		25. -	10 ,6
	25. -	1 ,9		2. Oct.	10 ,0
	28. -	2 ,5		12. -	8 ,9
	30. -	3 ,2		25. -	6 ,8

Um aus diesen Beobachtungen die richtige mittlere Temperatur der Quelle zu erhalten, müfste man die Rechnung eben so führen, wie Hr. Erman es in seiner Abhandlung über die Quellentemperatur von Königsberg gethan hat; da aber hier keine so grofse Genauigkeit verlangt wird, so überhebe ich mich dieser Mühe, und vertheile nur die Beobachtungen gleichmäfsig nach den Monaten, ehe ich ihr Mittel nehme. So erhalte ich:

29. November	3°,8 C.		27. März	1°,4 C.	(¹)
24. December	3 ,1		28. April	1 ,2	
27. Januar	2 ,5		28. Mai	2 ,5	
22. Februar	1 ,8		27. Juni	8 ,4	(¹)
27. Juli	10 ,5	(¹)	25. September	10 ,6	
25. August	12 ,5		25. October	6 ,8	
			Mittel	5°,44.	

Für die übrigen Quellen setze ich nur die Beobachtungen her, die auf die letzten Tage jedes Monats fallen; wer sie vollständig haben will, kann die Abhandlung von Wahlenberg[2]), von der sich ein Auszug in diesen Annalen befindet, nachsehen.

1) Diese Zahlen sind durch Interpolation gefunden, da in dieser Zeit nicht beobachtet wurde.

2) Gilb. Annal. Bd. 41 S. 113. P.

No. 2. Professorenquelle bei Haga.

29. November	6°,6 C.	30. Mai	4°,1 C.
25. December	5 ,3	27. Juni	5 ,3 (¹)
23. Januar	5 ,1	25. Juli	6 ,5
22. Februar	4 ,7	25. August	7 ,8
28. März	4 ,05	25. September	8 ,2
28. April	3 ,6 (¹)	25. October	7 ,7
		Mittel	5°,75 C.

No. 3. Eine andere Quelle bei Haga.

December	6°,6 C.	Juni	5°,8 C. (¹)
Januar	6 ,4	Juli	6 ,0 (¹)
Februar	6 ,1 (¹)	August	6 ,2
März	5 ,9	September	6 ,6
April	5 ,6	October	6 ,6 (¹)
Mai	5 ,6	November	6 ,6
		Mittel	6°,16 C.

No. 4. Quelle von Sandvick.

November	6°,6 C.	Mai	6°,45 C.
December	6 ,65	Juni	6 ,45 (¹)
Januar	6 ,60	Juli	6 ,45 (¹)
Februar	6 ,55	August	6 ,50
März	5 ,55	September	6 ,60
April	6 ,40	October	6 ,60
		Mittel	6°,52 C.

Wir haben also für diese vier Quellen folgende Werthe:

	Mittlere Temperat.	Gröfste Aenderung.	Tiefe.
No. 1.	5°,44	11°,3	0,00
No. 2.	5 ,75	4 ,6	0,31
No. 3.	6 ,16	1 ,0	0,72
No. 4.	6 ,52	0 ,2	1,08

Die Tiefen sind die Unterschiede der mittleren Temperaturen; um sie in Fufsen oder in Metern zu haben, mufs man sie mit der Zunahme der Tiefe für jeden Centesimalgrad in Fufsen oder in Metern multipliciren.

Die beiden letzten Beobachtungen können benutzt werden, um den Werth von α zu finden; diese Beobachtungen beziehen sich auf Tiefen, die grofs genug sind, um die Formel

$$v = A'' e^{-\alpha u}$$

anwenden zu können.

Wenn man aber die Gleichungen

$$0{,}2 = A'' e^{-\alpha 1{,}08}$$
$$1{,}0 = A'' e^{-\alpha 0{,}72}$$

combinirt, findet man:

$\alpha = 4{,}47$ dessen Logarithmus $= 0{,}6503075$.

Wenn man diesen Werth von α und die aus den Beobachtungen No. 1 und No. 3 hervorgehenden Werthe von v in der Gleichung (I) substituirt, erhält man:

$$11{,}3 = A + A'$$
$$1{,}0 = A e^{-4{,}47 \cdot 0{,}72} + A' e^{-4{,}47 \cdot 0{,}72 \sqrt{2}}$$

woraus man findet:

$A = 28{,}871$ dessen Logorithmus 1,4604618
$A' = -17{,}571$ dessen Logorithmus 1,2448025.

Mit diesen Werthen von A und A' findet man:

für die Tiefe 0,31 (siehe No. 2) $v = 4^{\circ}{,}74$
für die Tiefe 1,08 (siehe No. 4) $v = 0^{\circ}{,}21$.

Die Beobachtungen geben $4^{\circ}{,}6$ und $0^{\circ}{,}2$.

Wenn man die Formel:

$$v = A'' e^{-\alpha u}$$

hier nicht für hinlänglich genau hält, selbst für diejenigen Beobachtungen, die sich auf die gröfsten der obigen Tiefen beziehen, so kann man α auch durch allmälige Annäherung finden.

$$v = \frac{v'' e^{\alpha u''} - v' e^{\alpha u'}}{e^{(1-\sqrt{2})\alpha u''} - e^{(1-\sqrt{2})\alpha u'}} + \frac{v'' e^{\alpha u'' \sqrt{2}} - v' e^{\alpha u' \sqrt{2}}}{e^{(\sqrt{2}-1)\alpha u''} - e^{(\sqrt{2}-1)\alpha u'}}$$

Hier sind v, v', v'' die gröfsten Aenderungen, die die Temperatur in den Tiefen u, u', u'' im Laufe eines Jahres erleidet.

Ich führe hier noch einige Beobachtungen an, die, obwohl nicht so genau wie die oben angeführten, dennoch ebenfalls die Richtigkeit der Theorie beweisen.

In Edinburg hat Ferguson den Gang von vier Thermometern beobachtet, die in vier verschiedenen Tiefen in die Erde eingesenkt waren, und folgende Resultate erhalten:

Tiefe in Fufsen.	Gröfste Aenderung im Laufe des Jahres.	
	1816.	1817.
1	11°,6 C.	12°,2 C.
2	9 ,5	10 ,7
4	7 ,2	6 ,7
8	4 ,4	4 ,8

Um die Rechnung einfacher zu machen, wollen wir wieder von der ersten Tiefe an zählen, so haben wir:

	1816.				1817.			
Werthe von u	0	1	3	7	0	1	3	7
Werthe von v	11°,6	9°,5	7°,2	4°,4	12°,2	10°,7	6°,7	4°,8

woraus folgende Gleichungen entstehen.

1) Für 1816:

$$11°,6 = A''$$

$$4\,,4 = A'' e^{-\alpha \cdot 7}$$

woraus;

$\alpha = 0{,}1554$ dessen Logarithmus $= 9{,}19141$.

Diese Werthe von α und A'' geben 9°,9 für die gröfste Aenderung der Temperatur in der Tiefe von einem Fufs unterhalb der kleinsten Tiefe; die Beobachtung giebt 9°,5.

Sie geben 7°,3 für die gröfste Aenderung in der Tiefe von 3 Fufsen unterhalb der kleinsten Tiefe.

2) Für 1817:

$$12°,2 = A''$$
$$4°,8 = A'' e^{-7 . \alpha}$$

woraus man findet:

$$\alpha = 0{,}1332 \ldots \log \alpha = 9{,}12470.$$

Diese Werthe von A'' und α, in der Formel (II) substituirt, geben 10°,7 für die gröfste Aenderung der Temperatur in der Tiefe 1; die Beobachtung giebt eben dasselbe.

Dieselben Werthe geben 8°,2 für die gröfste Aenderung der Temperatur in der Tiefe 3; die Beobachtung giebt 6°,7. Hier ist der Unterschied zwischen Rechnung und Beobachtung ziemlich grofs.

Ott in Zürich hat gegen das Jahr 1760 ähnliche Beobachtungen vier Jahre hindurch angestellt. Er fand:

bei ¼ Fufs Tiefe die gröfste Aenderung gleich	20°,2 C.
- ½ - - - - - -	17 ,5
- 1 - - - - - -	15 ,1
- 2 - - - - - -	13 ,8
- 3 - - - - - -	13 ,5
- 4 - - - - - -	11 ,7
- 6 - - - - - -	9 ,7

Die 5. und 7. Beobachtung geben:

$$13{,}5 = A'' e^{-3\alpha}$$
$$9{,}7 = A'' e^{-6\alpha}$$

woraus man findet:

$$\alpha = 0{,}1102 \qquad \log \alpha = 9{,}04209$$
$$A'' = 18{,}79 \qquad \log A'' = 1{,}27387.$$

Diese Werthe in die Gleichung (II) gesetzt, geben:

Tiefe.	Berechneter Werth von v.	Beobachteter Werth von v.	Differenz.
$\frac{1}{4}$	18°,3	20°,0	+1°,7
$\frac{1}{2}$	17 ,8	17 ,5	—0 ,3
1	16 ,8	15 ,1	—1 ,7
2	15 ,1	13 ,8	—1 ,3
3	13 ,5	13 ,5	0 ,0
4	12 ,1	11 ,7	—0 ,4
6	9 ,7	9 ,7	0 ,0

Man sieht, dafs drei Beobachtungen nicht so gut mit der Theorie übereinstimmen, als die vorhergehenden, aber doch auch nicht sehr abweichen.

In Strafsburg hat Herrenschneider Beobachtungen über die Temperatur der Erde in einer Tiefe von 15 Fufs angestellt, und folgende mittlere Temperaturen gefunden:

Monate,	1821.	1822.	1823.
Januar	7°,18 C.	8°,91 C.	6°,56 C.
Februar	5 ,62	8 ,12	6 ,73
März	7 ,57	8 ,43	7 ,35
April	7 ,50	9 ,00	7 ,97
Mai	7 ,96	9 ,85	9 ,37
Juni	9 ,20	10 ,75	10 ,93
Juli	9 ,68	11 ,25	10 ,62
August	10 ,77	12 ,08	11 ,56
September	11 ,25	12 ,18	11 ,25
October	11 ,09	11 ,43	10 ,93
November	10 ,47	10 ,00	9 ,37
December	9 ,83	7 ,35	9 ,53
Mittel	9°,01 C.	9°,94 C.	9°,34 C.

Die mittlere Lufttemperatur in Strafsburg ist 9°,7 C. Der Unterschied der mittleren Temperatur des heifsesten und kältesten Monats ist 19°,0 C. Wir wollen diesen Unterschied als die gröfste Aenderung, die die Bodentemperatur an der Oberfläche erleiden kann, ansehen.

Der Unterschied der heifsesten und niedrigsten Monatstemperatur ist in der Tiefe von 15 Fufs

für	1821	5°,63
-	1822	4 ,06
-	1823	5 ,00
	Mittel	4°,90.

Also:

$$19 = A''$$
$$4{,}9 = A'' e^{-15\alpha}$$

woraus:

$$\alpha = 0{,}0904.$$

Dieser Werth von α ist wahrscheinlich zu klein, denn es ist zu vermuthen, dafs die gröfste Aenderung, die die Bodentemperatur an der Oberfläche im Laufe eines Jahres erleiden kann, gröfser ist, als der Unterschied der mittleren Temperatur des heifsesten und kältesten Monats; und wenn A'' gröfser wird, wird auch a gröfser.

Man sieht, dafs die Werthe von α nicht sehr von einander verschieden sind, welches in der That auch so seyn mufs, da dieser Werth blofs von der Leitungsfähigkeit der Erdschichten für die Wärme abhängt, welche so ziemlich überall gleich seyn mag.

Die Beobachtungen von Wahlenberg geben uns zugleich ein Mittel an die Hand, den Coëfficienten der Zunahme der Wärme mit der Tiefe zu bestimmen. Es ist klar, dafs der Exponent von e in der Gleichung

$$v = A'' e^{-\alpha u}$$

immer denselben Werth behalten mufs, die Tiefe u mag nun in Fufsen oder auf eine andere Weise angegeben seyn. Wir werden also die Zahl von Fufsen finden, um welche die Tiefe der Erdschichten zunimmt, indem sich die mittlere Temperatur derselben um 1° C. erhöht, wenn wir den aus den Wahlenberg'schen Beobachtungen gefundenen Werth von α durch den aus den letzten Beob-

achtungen gefundenen Werth dividiren. Diese Division giebt ungefähr 45 Fuſs als die Zunahme der Tiefe für jeden Centesimalgrad. Dieser Werth ist offenbar etwas zu klein, und macht es wahrscheinlich, daſs an solchen Orten (wie in Upsala), wo die mittlere Temperatur des Bodens an der Oberfläche die mittlere Temperatur der Luft übertrifft; die Zunahme der Wärme nach der Tiefe zu, wenigstens in den oberen Erdschichten, gröſser ist, als sie in mittleren Breiten zu seyn pflegt. Es wäre interessant, diesen Gegenstand durch directe Beobachtungen aufzuklären; die nachstehenden, in Edinburg angestellten Beobachtungen zeigen keine solche Anomalie; in Edinburg ist aber auch die mittlere Temperatur der Luft der mittleren Temperatur des Bodens an der Oberfläche fast genau gleich.

In Colinton, bei Edinburg, hat man seit dem August 1827 ein Jahr hindurch die Temperatur zweier Quellen beobachtet, deren eine, die ich mit A bezeichnen will, 102,5 Fuſs höher liegt, als die andere B. Die Quelle A liegt 366,8 Fuſs engl. höher, als die höchste Fluth.

Die mittlere Temperatur der Quelle A wurde gleich 47°,52 F. gefunden, die der Quelle B gleich 47°,76 F. Um die Temperatur der Quelle A auf das Niveau der Quelle B zu reduciren, muſs sie um 0°,38 erhöht werden; wir erhalten also für die mittlere Temperatur der Quelle A 47°,90 Fahr. Die Differenz der mittleren Temperaturen beider Quellen ist 0°,14. Die gröſste Aenderung, die die Temperatur der Quelle A im Laufe eines Jahres erlitten hat, ist 3°,39; für die Quelle B ist diese Aenderung 8°,24. Alle diese Zahlen sind sehr genau, da sie das Mittel aus einer groſsen Anzahl Beobachtungen sind. Wir wollen jetzt drei Werthe in die Gleichung

$$v = A'' e^{-au}$$

setzen, indem wir die Tiefen von derjenigen Quelle zählen, welche der Oberfläche am nächsten ist, oder bei

welcher der Werth von v am gröfsten ist. So erhalten wir, wenn wir $\alpha=0,1554$ setzen, folgende Gleichungen:

$$8^{\circ},24=A''$$

$$3\,,39=A''e^{-0,1554\,.\,u}$$

woraus man findet:

$$u=5,716 \text{ Fufs engl.}$$

Aber diese 5,716 Fufs Unterschied in der Tiefe der beiden Quellen haben einen Unterschied von 0°,14 F. in ihren mittleren Temperaturen hervorgebracht; also 40,8 engl. Fufs hätten einen Unterschied von 1° gegeben, sonach kommen 27m,9 auf einen Octogesimalgrad. Directe Beobachtungen über diese Zunahme der Temperatur nach der Tiefe geben fast dasselbe Resultat.

Wir besitzen noch einige Beobachtungen über die Variationen der Temperatur in den Bergwerken. Herr Reich [1]) hat in den Freiberger Bergwerken den Gang von drei Thermometern beobachtet, die drei Fufs tief in den Felsen eingesenkt waren. Die Resultate seiner Beobachtungen, ein ganzes Jahr hindurch angestellt, sind in folgender Tabelle enhalten:

Tiefe in Fufs.	Minimum.	Maximum.	Differenz.	Mittel.
18	43°,92 F.	59°,67 F.	15°,75	51,79
490	57 ,94	61 ,18	3 ,24	59,56
634	62 ,42	62 ,64	0 ,22	62,53
1300	67 ,44	68 ,45	1 ,01	67,94

Man sieht aus dieser Tabelle, dafs in den Minen die Variationen der Temperatur bei 490 Fufs Tiefe noch sehr merklich sind, welches wahrscheinlich daher kommt, dafs die Luft in denselben frei herumstreicht. Um einen Werth von α zu finden, der mit denen im Vorhergehenden gefundenen Werthen vergleichbar ist, müfste man die Tiefe der Thermometer nicht von der Oberfläche der

1) Siehe *Edinburgh new journal, by* Jameson, *January* 1832, *p.* 194.

Erde, sondern von der Oberfläche der Felsmauer an rechnen, in welche die Thermometer eingesenkt sind, und die gröfste Aenderung kennen, welche die Temperatur der die Felsmauer berührenden Luft im Laufe eines Jahres erleidet; diese gröfste Aenderung würde den Werth von A'' geben. Die Gesetze der Fortpflanzung der Wärme in der Luft sind uns noch zu unbekannt, als dafs wir diese gröfste Aenderung durch Rechnung, aus den Variationen der Lufttemperatur an der Oberfläche der Erde, finden könnten.

Indefs, obgleich unsere Formel auf die Freiberger Beobachtungen eigentlich nicht anwendbar ist, habe ich doch den Werth von α für dieselben berechnet, und denselben gleich 0,366 gefunden; wobei die Unterschiede der mittleren Temperaturen für die Unterschiede der Tiefen genommen worden sind. Dieser Werth ist ungefähr zwölf Mal kleiner, als der aus den Wahlenberg'schen Beobachtungen hervorgehende Werth von α.

Nach dem Vorhergehenden ist es klar, dafs man die Tiefe einer Quelle berechnen kann, wenn man die Werthe von A'' und α, und die gröfste Aenderung ihrer Temperatur im Laufe eines Jahres kennt.

Der Werth von α ist uns aus den vorhergehenden Beobachtungsreihen, wenigstens annäherungsweise, bekannt. Man kann die gröfste Aenderung, welche die Temperatur der Luft im Laufe eines Jahres erleidet, für den Werth von A'' nehmen. Da man den Coëfficienten der Zunahme der Wärme nach der Tiefe zu kennt, so wird es leicht seyn, die mittlere Temperatur einer Quelle auf die Oberfläche oder auf irgend eine Tiefe zu reduciren.

Noch bequemer ist es, alle beobachteten mittleren Quellentemperaturen auf eine gewisse Erdschicht zu reduciren, in welcher die gröfste Aenderung der Temperatur einen gewissen kleinen Werth hat, den ich mit ϱ' bezeichnen will. Es ist leicht zu beweisen, dafs die Tiefe dieser Erdschicht überall auf der ganzen Erde fast die-

selbe ist. Es sey z. B. $v'=0°,2$ C.; es sey ferner $A''=50°$ C., so ist, wenn man $\alpha=0,1554$ setzt:

$$u=35,5 \text{ Fufs.}$$

Das ist also die Tiefe der Erdschicht, in welcher die gröfste Aenderung, welche die Temperatur im Laufe eines Jahres erleidet, 0°,2 C. beträgt, während die gröfste Aenderung der Temperatur an der Oberfläche bis 50° geht.

Setzt man hingegen $A''=10°$, so findet man auf dieselbe Weise:

$$u=25,2 \text{ Fufs,}$$

so dafs also in den Punkten der Erdoberfläche, wo die gröfsten Aenderungen der Temperatur bis zu 50° gehen, die Erdschicht, in welcher diese gröfste Aenderung 0°,2 beträgt, nur um 10 Fufs tiefer liegt, als in den Punkten, wo die gröfsten Aenderungen der Temperatur an der Erdoberfläche nur bis 10° gehen. Die ersten Punkte sind in der Nähe der Pole, die andern in der Nähe des Aequators gelegen. Zehn Fufs Unterschied in der Tiefe betragen aber nur etwa 0°,1 Unterschied in der mittleren Temperatur; man kann also, ohne einen bedeutenden Fehler zu begehen, annehmen, dafs alle Punkte der Erdoberfläche, in welchen die gröfste Aenderung der Temperatur 0°,2 beträgt, sich in derselben Tiefe befinden, welches auch die Aenderungen seyen, die die Temperatur an der Oberfläche selbst (oder die Temperatur der Luft) erleidet.

Wir wollen nun annehmen, man habe die Temperatur einer Quelle ein ganzes Jahr hindurch beobachtet; es sey v die gröfste Aenderung, die ihre Temperatur im Laufe des Jahres erlitten hat, und t ihre mittlere Temperatur. Wenn man die Tiefen von denjenigen Punkte an zählt, wo die Quelle entspringt, so hat man $u=0$, und:

$$v=A''.$$

Es sey ferner u' die Tiefe derjenigrn Erdschicht, wo die

gröfste Aenderung der Temperatur 0°,2 beträgt, so haben wir offenbar:

$$u' = \frac{\log A'' - \log 0{,}2}{\alpha \log e}.$$

Es sey γ die Gröfse, um welche die Temperatur der Erdschichten zunimmt, wenn ihre Tiefe um einen Fufs zunimmt, so haben wir offenbar

$$t + \gamma u'$$

für die mittlere Temperatur der Erdschicht, deren Temperatur im Laufe eines Jahres eine Aenderung von 0°,2 erleidet.

Um den Werth von u' zu berechnen, mufs man den Werth von α kennen. Dieser ist uns zwar aus den obigen Beobachtungen hinlänglich genau bekannt; es ist aber noch besser, wenn man ihn für jeden Fall von Neuem bestimmt, welches leicht ist, wenn man zwei Quellen beobachtet hat, die aus demselben Boden entspringen, deren Temperaturänderungen aber verschieden sind. In diesem Falle drückt man den Unterschied ihrer Tiefen durch den Unterschied ihrer mittleren Temperaturen aus, und man hat alsdann ganz einfach

$$t + u'$$

für die mitttlere Temperatur der Erdschicht, in welcher die gröfste Aenderung der Temperatur im Laufe eines Jahres 0°,2 beträgt.

Leider besitzen wir so wenig vollständige Beobachtungen über die Temperatur der Quellen, dafs die obigen Formeln erst in Zukunft recht ihre Anwendung finden werden; es genügt mir indefs, die Aufmerksamkeit der Beobachter auf diesen Gegenstand hingelenkt zu haben.

XXVIII. *Bemerkungen über die Zunahme der Temperatur in den tieferen Erdschichten; von A. T. Kupffer.*

Da noch eine so grofse Verschiedenheit in den Bestimmungen des Coëfficienten der Zunahme der Bodentemperatur nach der Tiefe stattfindet, so habe ich mich bemüht, durch Sichtung der Beobachtungen, welche die Elemente der Rechnung hergeben, eine gröfsere Gewifsheit zu erlangen.

So gut wir jetzt, besonders durch die Arbeit von Cordier, auch wissen, dafs die Zunahme der Temperatur in den Bergwerken nicht von zufälligen Ursachen herrühren kann, so ist es doch klar, dafs diese zufälligen Ursachen, wie z. B. die Luftströmungen in den Gruben, das Eindringen der Tagewasser etc., den Werth des Coëfficienten der Zunahme bedeutend abändern können; und so lange wir keine Theorie der Fortpflanzung der Wärme in den Gruben besitzen, wird der Einflufs der ersten der genannten Ursachen unbestimmbar bleiben. Es scheint deshalb, wie schon Arago sehr richtig bemerkt hat, dafs man besser thäte, die Beobachtungen über die Temperatur der artesischen Brunnen als Basis bei der Bestimmung des oben bezeichneten Coëfficienten anzunehmen.

Im Journal für Physik und Mathematik von Baumgärtner, Bd. VIII Heft 3, sind einige Beobachtungen über die Temperatur artesischer Brunnen in der Umgegend von Wien gesammelt. Unter ihnen giebt es mehrere, die in Brunnen von grofsem Wasserreichthum angestellt worden, und die deshalb besonders dazu geeignet sind, die Zunahme der Wärme nach der Tiefe genau anzugeben; denn wenn die Wassermenge nur gering

ist, so ist die Gefahr eines Einflusses der Temperatur der äufseren Luft und der oberen Erdschichten zu grofs. Wir wählen deshalb nur vier Beobachtungen heraus, in artesischen Brunnen angestellt, deren einer 1080, der zweite 1661, der dritte 1728 und der vierte 864 Eimer in 24 Stunden lieferte. Diese vier Brunnen gaben folgende Resultate.

Der erste Brunnen war 234 Wiener Fufs tief und zeigte eine Temperatur von	11°,0 R.
Der zweite war 108 W. F. tief und zeigte	9 ,3 -
Der dritte war 108 W. F. tief und zeigte ebenfalls	9 ,3 -
Der vierte war 60 W. F. tief und zeigte	9°,0 -

Alle diese Temperaturen erlitten keine Aenderung im Laufe des Jahres.

Es sey nun T die (mittlere) Temperatur des Bodens an der Oberfläche oder in der Tiefe 0, und β der Coëfficient der Zunahme der Temperatur für 1 Fufs Wiener, so hat man folgende Gleichungen:

$$T+234\beta=11°,0$$
$$T+108\beta=\ 9\ ,3$$
$$T+108\beta=\ 9\ ,3$$
$$T+\ 60\beta=\ 9\ ,0$$

Die Combination dieser vier Gleichungen, nach der Methode der kleinsten Quadrate, giebt:

$T=8°,06$ mit einem mittleren Fehler von $\mp 0°,095$
$\beta=0\ ,01245$ mit einem mittleren Fehler von $\mp 0\ ,00066$.

Dieser Werth von β giebt 80,34 Wiener Fufs oder $25^m,4$ für 1° R., mit einem mittleren Fehler von $\pm 0^m,2$. Die mittlere Lufttemperatur von Wien ist 8°,2.

Neben den Seebädern von Rochelle ist die Temperatur eines $123^m,16$ tiefen artesischen Brunnens 18°,12 C. Da die mittlere Temperatur von Rochelle 11°,87 C. ist (und in dieser Breite ist die mittlere Temperatur der Luft der mittleren Temperatur des Bodens an der Oberfläche ziemlich genau gleich), so hat man $19^m,71$ Zunahme

der Tiefe für jeden Centesimalgrad, und 24^m,6 für jeden Octogesimalgrad [1]).

Ein artesischer Brunnen in Epinay, der aus einer Tiefe von 67 Meter hervorquillt, hat 14° C. Temperatur; ein anderer, welcher 54 Meter tief ist, zeigt 13°,3; der Brunnen von Epinay, welcher nur 12 Meter tief ist, hat eine Wärme von 11° C. (Siehe die Vorlesung, die Héricart de Thury in der Pariser Academie gehalten hat, den 17. März 1828, oder den Globe vom 26. März 1828.) Diese drei Beobachtungen, auf dieselbe Weise combinirt, geben 22^m,9 für jeden Octogesimalgrad und 10°,34 C. für die Temperatur an der Oberfläche.

Die Beobachtungen, die Fox, Moyle und Barham in den Gruben von Falmouth angestellt haben, sind allgemein bekannt. Eine Zusammenstellung derselben findet sich in *Edinburgh journal of science, by* David Brewster, No. XX, Jahrgang 1829, p. 237; ich kann mich also der Mühe überheben sie hier wieder anzuführen. Diese 29 Beobachtungen, nach der Methode der kleinsten Quadrate auf die schon angeführte Weise verbunden, geben:

$$T = 52°{,}08 \text{ Fahr.} \qquad \beta' = 0{,}13632.$$

Hieraus findet man 30^m,2 Zunahme in der Tiefe für jeden Octogesimalgrad. Dieser Werth nun entfernt sich bedeutend von den oben gefundenen Werthen; er verdient aber auch kein grofses Vertrauen, denn wenn man die gefundenen Werthe von T und β' in den Bedingungsgleichungen substituirt, so erhält man Resultate, die um 10° und mehr von den Resultaten der Beobachtung abweichen.

Die mittlere Temperatur der Luft in Falmouth ist 49°,86 Fahr.

Alle diese 29 Beobachtungen beziehen sich auf die Temperatur der Wasser in den Gruben, welche gewöhn-

1) Siehe *Bulletin des sciences naturelles, par* Ferussac, *Avril* 1830.

lich aus mehren Schichten zugleich entspringen, und deshalb selten die Temperatur des Felsens am Orte ihres Sammelplatzes genau angeben.

Fox hat noch beobachtet, dafs das Wasser, welches in grofser Fülle aus einer Tiefe von 155 Faden geschöpft wurde, eine Temperatur von 73°,5 Fahr. hatte; in 115 Faden Tiefe zeigten die Grubenwasser 66°,5 und in einer Tiefe von 105 Faden 65° Fahr. Nimmt man das Mittel aus diesen drei Werthen und vergleicht es mit der mittleren Temperatur der Luft an der Oberfläche (49°,9), so findet man eine Zunahme von $27^m,95$ für jeden Octogesimalgrad.

Die Beobachtungen in den Gruben von Bogoslowsk am Ural, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Erman angestellt habe [1]), geben, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, $24^m,8$ für jeden Octogesimalgrad, mit einen mittleren Fehler von $0^m,5$.

Die in derselben Abhandlung angeführten Beobachtungen aus Gruben in Frankreich und Cornwallis geben $26^m,9$ mit einen mittleren Fehler von 1^m.

Also geben:

die Beobachtungen aus den Gruben am Ural	$24^m,8$
die Beobachtungen aus den Gruben von Cornwallis, Sachsen und Frankreich	26 ,9
die artesischen Brunnen in der Umgegend von Wien [2])	25 ,4
der artesische Brunnen bei Rochelle	24 ,6
der artesische Brunnen in Epinay	22 ,9
die Beobachtungen von Fox, Moyle und Barham in den Gruben von Falmouth	30 ,2
andere Beobachtungen von Fox	28 ,0

Multiplicirt man die ersten drei Werthe (deren Gewichte uns bekannt sind) jeden mit seinem Gewichte, und

1) Siehe meine Abhandlung über die Bodentemperatur auf einigen Punkten im östlichen Rufsland, in dies. Ann. Bd. XV. S. 159.

2) Vergl. Annalen, Bd. XXXI S. 365.

dividirt die Summe dieser Producte durch die Summe der Gewichte, so erhält man

25^{m},37 für jeden Octogesimalgrad.

Also fast genau dasselbe Resultat, welches die artesischen Brunnen in der Umgegend von Wien schon allein geben.

XXIX. *Analyse des Allanits von Iglorsoit in Grönland; von Stromeyer.*

(Götting. Anzeig. 1834, No. 75.)

Dieses Mineral gehört zu den seltensten und ausgezeichnetsten Fossilien Grönlands. Es kommt im Granit eingewachsen zu Iglorsoit, Narksak, Kingiktorsoak und einigen anderen Orten auf der Nordwestküste von Grönland vor, und ist bekanntlich von dem verdienten, kürzlich verstorbenen Professor der Mineralogie zu Dublin, Charles Giesecke, während seines mehrjährigen Aufenthalts in diesem unwirthbaren Lande entdeckt worden.

Die ersten Nachrichten von demselben verdanken wir indessen dem trefflichen, leider auch vor wenigen Monaten bereits verstorbenen, Mineralogen Allan (*Transact. of the Royal Society of Edinburgh, Vol. VI p.* 345), der durch Zufall, noch während Giesecke sich in Grönland befand, in den Besitz desselben kam.

Allan hielt dasselbe für krystallisirten Gadolinit, obwohl ihm manche seiner Eigenschaften mit diesem Fossile nicht übereinzustimmen schienen.

Eine im Jahre 1810 von Thomson mit demselben angestellte chemische Untersuchung, welche in demselben Bande der zuvor erwähnten Societätsschriften, S. 371 von ihm mitgetheilt wird, zeigte indessen, dafs dasselbe in seiner Mischung sehr wesentlich vom Gadolinit verschieden sey, und eine eigenthümliche, bis dahin unbekannte Mineralspecies bilde. Daher auch Thomson diesem Mineral, zu Ehren Allan's, den Namen *Allanit* ertheilte.

Nach der von Thomson mit demselben angestellten Analyse wurden aus 100 Theilen desselben erhalten:

Kieselerde	35,4
Ceriumoxyd	33,9
Eisenoxyd (schwarzes)	25,4
Kalk	9,2
Alaunerde	4,1
Flüchtige Substanzen	4,0
	112,0.

Aufserdem fand Thomson bei der ersten von ihm vorgenommenen Zerlegung dieses Minerals in demselben noch eine Substanz, welche ihm unbekannt war, und die er für das Oxyd eines neuen Metalls hielt, das er vorläufig mit dem Namen *Junonium* belegte. Indessen konnte er bei mehrmaliger Wiederholung dieser Analyse diesen Körper nicht wieder erhalten.

Wenn nun auch durch diese Analyse die Eigenthümlichkeit dieses Minerals und dessen wesentliche Verschiedenheit vom Gadolinit aufser allen Zweifel gesetzt werden, so läfst doch der bedeutende Gewichtsüberschufs in dem Gesammtbetrage der von Thomson in demselben aufgefundenen Substanzen nicht ohne Grund vermuthen, dafs das von diesem Chemiker angegebene Mischungsverhältnifs nicht genau sey. Es ist daher schon längst sehr wünschenswerth gewesen, dafs dieses Mineral einer neuen Untersuchung unterworfen werden möge. Diese anzustellen, wurde der Hofr. Stromeyer noch von dem verstorbenen Giesecke ersucht, der ihn auch zu dem Ende mit einem Vorrath sehr reiner Krystalle dieses seltenen Minerals versehen hat. Durch anderweitige Arbeiten bisher verhindert, hat er indessen erst jetzt dieser Aufforderung seines verewigten Freundes nachkommen können.

Der zu dieser Analyse von ihm angewandte Allanit war von Iglorsoit. Derselbe hatte bei 12°,25 Temperatur und 0^{m},738 Barometerstand ein specifisches Gewicht von 3,4492.

Beim Glühen gab derselbe etwas Wasser aus, blähte sich dabei stark auf, und verwandelte sich in eine spongiöse, graugelblich weifs gefärbte Masse, welche sich bei fortgesetztem Rothglühen anfangs dunkler färbte und eine mehr gelblichbraune Farbe annahm, zuletzt aber, nach lange anhaltendem Glühen, rothbraun wurde, ohne jedoch bei diesem Feuersgrade in Flufs zu kommen. Wurde dieselbe aber jetzt in einem Platinlöffel bis zum anfangenden Weifsglühen erhitzt, so schmolz sie rasch zu einem glänzenden schwarz gefärbten Glase.

Vor dem Löthrohr blähte sich der Allanit gleich bei der ersten Einwirkung der Löthrohrflamme stark auf, fing darauf an zusammenzusintern und bei fortgesetztem Blasen zu einer schwarzen sehr spröden Glasperle zu schmelzen.

Vor der Marcet'schen Lampe blähte sich derselbe nicht allein rasch auf, sondern schmolz auch gleich darauf mit ausnehmend grofser Leichtigkeit zu einer sehr glänzenden schwarzen Glasperle.

Mit Borax vor dem Löthrohre zusammengeschmolzen, löste er sich nur sehr langsam und schwierig in demselben auf, hingegen vor der Marcet'schen Lampe mit grofser Leichtigkeit und auf das Vollständigste. Die geschmolzene Perle zeigte während dem Glühen und so lange sie noch heifs war eine satte honiggelbe Farbe, die beim Erkalten nur sehr blafs grünlichgelb gefärbt erschien, aber von Neuem erhitzt, wieder honiggelb wurde. Dieselbe war vollkommen durchsichtig.

Sowohl Salzsäure, als auch Salpetersäure bringen den Allanit sehr leicht zum Gelatiniren und lösen ihn mit Unterstützung der Wärme in mäfsig concentrirtem Zustande vollständig auf. Die beim völligen Ausschlufs der Luft

durch Salzsäure erhaltene Auflösung ist vollkommen farblos, und enthält das Eisen und Cerium im strengsten Minimo der Oxydation.

Nachdem der Hofr. Str. sich durch vorläufige Versuche überzeugt hatte, dafs, aufser einer geringen Menge Manganoxyd, in diesem Fossile keine anderen als die bereits von Thomson in demselben aufgefundenen Substanzen vorkommen, und namentlich auch kein fixes Alkali darin enthalten ist, so unterwarf er dasselbe, zur Ausmittlung des genauen Mischungsverhältnisses seiner Bestandtheile, folgender Zerlegungsmethode.

Der Allanit wurde in Salzsäure aufgelöst, und nachdem das Eisen mittelst Salpetersäure in's Maximum der Oxydation gebracht worden war, wurde die Kieselerde auf die bekannte Weise durch das Verdunsten der Auflösung zur Trockenheit und Digestion des Rückstandes mit diluirter Salzsäure geschieden. Hierauf wurde die von der Kieselerde befreite Auflösung durch Ammoniak gefällt, die Alaunerde aus diesem Niederschlage mittelst Kali ausgezogen, und aus dieser alkalischen Auflösung nachgehends durch Salmiak niedergeschlagen, worauf der hinterbliebene Niederschlag mit Oxalsäure behandelt wurde. So wie das Cerium hierdurch in oxalsaures Cerium umgeändert und das Eisen nebst dem Mangan von der Oxalsäure aufgelöst worden waren, wurde das oxalsaure Cerium sogleich durch Filtration geschieden, und dasselbe nachgehends bis zur völligen Umwandlung in Ceriumperoxyd geglüht. Aus der oxalsauren Auflösung wurde dann das Eisen zugleich mit dem Mangan niedergeschlagen, der Niederschlag in Salzsäure wieder aufgelöst, und das Eisen durch neutrales kohlensaures Natron gefällt und hierauf das Mangan mittelst Chlor ausgeschieden. Zuletzt wurde aus der von der ersten Fällung mit Ammoniak hinterbliebenen Flüssigkeit der Kalk durch Oxalsäure ausgeschieden, und der erhaltene oxalsaure Kalk durch Glühen und Auflösen, und nachheriger Fällung aus dieser

Auflösung durch eine Mischung von ätzendem und kohlensaurem Ammoniak in kohlensauren Kalk umgeändert.

Der Gehalt an Wasser in dem Allanit ist nach dem Gewichtsverlust, welchen derselbe beim Glühen erleidet, bestimmt worden. Da indessen dieser Gewichtsverlust beim Glühen dieses Fossils an der Luft wegen der dadurch zugleich bewirkten stärkeren Oxydation des Eisens und Ceriums sich nicht genau bestimmen läfst, so ist die Glühung desselben unter Wasserstoffgas vorgenommen worden.

Unter Anwendung dieses Verfahrens erwies sich der Allanit von Iglorsoit in Grönland, nach einem Mittel aus drei nur wenig von einander abweichenden Analysen, in 100 Theilen zusamengesetzt, aus:

Kieselerde	33,021
Alaunerde	15,226
Ceriumprotoxyd	21,600
Eisenprotoxyd	15,101
Manganprotoxyd	0,404
Kalk	11,080
Wasser	3,000
	99,432.

Dieser Untersuchung zufolge kommt der Allanit in seiner Mischung dem Orthit von Berzelius am nächsten, und unterscheidet sich hauptsächlich von demselben nur dadurch, dafs dieses zuletzt genannte Fossil, nach Berzelius, neben Cerium auch etwas Yttria enthält, wovon in dem Allanit keine Spur zu finden ist.

Ob der Cerin von Hisinger, der von mehreren Mineralogen mit dem Allanit für identisch gehalten wird, wirklich zu demselben gehört, kann nur erst durch eine Wiederholung der Hisinger'schen Analyse dieses Fossils entschieden werden, denn obwohl in demselben, nach Hisinger, fast eben dieselben Bestandtheile enthalten sind, welche in dem Allanit gefunden werden, so weicht

doch das von diesem Chemiker angegebene Mischungsverhältnifs desselben in mehreren Punkten von dem des Allanits ab.

Eben so bleibt es auch noch zweifelhaft, ob das in Mysore aufgefundene und von Wollaston zerlegte ceriumhaltige Fossil zu dem Allanit gehöre.

Von dem vermeintlichen Junoniumoxyd Thomson's hat sich bei keiner dieser Analysen auch nur die geringste Anzeige ergeben, und es möchte daher wohl höchst wahrscheinlich seyn, dafs der von Thomson erhaltene und dafür angesprochene Körper nur ein Gemenge von Alaunerde, Eisenoxyd und Ceriumoxyd gewesen sey, wofür nicht allein die von ihm angegebenen Eigenschaften desselben zu sprechen scheinen, sondern auch der von ihm bei Zerlegung dieses Fossils eingeschlagene Weg.

XXX. *Chemisch-physiologische Beiträge;* *von R. Hermann.*

1) Den Athmungsprocefs betreffend.

Der Apparat, den ich zu nachstehendem Versuche anwendete, hatte folgende Einrichtung (Fig. 12 Taf. II des vorhergehenden Bandes):

A und *B* sind zwei Gefäfse aus weifsem Glase, die durch eine Schraube *b* dicht verbunden werden. *B* ist nur bei *b* offen, *A* aber bei *b* und *a*. Letzteres Gefäfs läuft bei *a* in ein enges Rohr aus. *c* ist ein Hahn, der mit einer Gasleitungsröhre *d* in Verbindung steht.

Man schlofs einen Gartenfinken in *B* ein, vereinigte *B* hierauf mit *A*, und sperrte den Apparat durch Quecksilber, indem man seine Mündung *a* darin tauchte.

Während des Lebens des Thiers verminderte sich das Volumen der Luft im Apparate fortwährend und das

Quecksilber stieg deshalb in dem engen Rohre *a* in die Höhe.

Der Apparat enthielt 2050 Raumtheile atmosphärischer Luft; der Vogel blieb so lange mit ihr in Berührung bis er erstickte.

Das Volumen der Luft verminderte sich während der Zeit um 6 Raumtheile.

Die zurückgebliebenen 2044 Raumtheile bestanden aus:

219,6	Rtheile Sauerstoffgas
284,0	- Kohlensäure
1540,4	- Stickgas
2044,0	Raumtheile.

Wenn die atmosphärische Luft in 100 Rthlen 21 Rthle Sauerstoffgas und 79 Rthle Stickgas enthält, so kommen auf obige 2050 Rthle Atmosphäre:

1619,5	Stickgas
450,5	Sauerstoffgas
2050,0.	

Wir fanden aber als Residuum 1540,4 Rthle Stickgas. — Es müssen also durch den Athmungsprocefs von dem Finken 79,1 Rthle Stickgas absorbirt worden seyn.

Als Aequivalent für das in 2050 Raumtheilen enthaltene Sauerstoffgas ergeben sich 430,5 Rthle.

Im Residuum der Luft fanden sich dafür:

219,6	Rthle Sauerstoffgas und
284,0	- Kohlensäure
503,6	Raumtheile

mithin ein Aequivalent für 503,6 Rthle Sauerstoffgas. Es sind mithin 73,1 Rthle Kohlensäure von dem Thiere ausgehaucht worden, deren Sauerstoffgehalt nicht aus der Luft herrührt.

Als Resultat des Athmungsprocesses eines Finken in

2050 Raumtheilen atmosphärischer Luft hätten wir also erhalten:

Absorption	von 79,1	Rthlen	Stickgas
Exhalation	von 73,1	-	Kohlensäure
Umbildung	von 210,9	-	Sauerstffg. zu Kohlensäure
Rest	von 219,6	-	Sauerstoffgas
Rest	von 1540,4	-	Stickgas.

Absolute Differenz des Luftvolumens vor und nach dem Versuche 6,0 Raumtheile.

Das Ergebnifs dieses Versuchs weicht in mancher Hinsicht bedeutend von dem früherer Untersuchungen der Art ab. — Lavoisier, Davy und Despretz beobachteten, dafs die ausgeathmete Luft dem Volumen nach weniger Kohlensäure enthielt, als der Sauerstoff in der ausgeathmeten Luft betrug. Allen und Pepys erhielten gleichviel Kohlensäure. Ich erhielt dagegen eine gar nicht unbedeutende Menge Kohlensäure mehr, als aus dem Sauerstoffe der eingeathmeten Luft hatte gebildet werden können. Ferner bemerkte ich, übereinstimmend mit den Erfahrungen Davy's, Pfaff's, Berthollet's, aber widersprechend den von Despretz, Allen und Pepys, Verminderung des Luftvolumens während des Athmungsprocesses. — Hierbei mufs ich bemerken, dafs, da diese Verminderung des Luftvolumens sehr unbedeutend ist, sie der Beobachtung leicht entgehen kann, wenn man bei der Construction der Apparate nicht besonders darauf Rücksicht nimmt. Mein Apparat war so construirt, dafs ich mit Schärfe $\frac{1}{10000}$ der Verminderung beobachten konnte. Ein Glasgefäfs, das 200 Kubikzoll Luft enthielt, lief nämlich in eine enge Röhre aus, die durch Quecksilber gesperrt wurde. So wie die Luft in Wechselwirkung mit den Respirationsorganen des Thiers trat, stieg das Quecksilber im Rohre in die Höhe, und hörte nicht eher auf zu steigen, als bis der Todt des Thieres seine Einwirkung beendete. — Ich fand ferner eine bedeutende Absorption von Stickgas durch die Lungen, was

mit den Beobachtungen von Davy, Pfaff und Thomson übereinstimmt, aber in directem Widerspruche mit den von Despretz, Berthollet, Nysten und Dulong steht.

Man sieht also, daſs der Athmungsproceſs durchaus nicht als eine in ihren Phänomenen gleich bleibende Function betrachtet werden kann. Bald wird aus der Luft Sauerstoff assimilirt, bald Stickstoff; bald wird Stickstoff exhalirt, bald Kohlensäure; bald wird dabei Wasser aus seinen Elementen gebildet, bald aber nicht. — Und dieſs ist auch ganz natürlich. — Die Thiere leben nicht, um zu athmen und bei dem Athmungsprocesse gleiche Producte zu exhaliren. Der Athmungsproceſs ist dazu da, um das Leben der Thiere erhalten zu helfen; er dient dazu, die durch den Verdauungsproceſs in den thierischen Körper aufgenommenen Stoffe in Blut und in die zur Erhaltung des Organismus nöthigen Secretionen umbilden zu helfen. Nach Maſsgabe der Verschiedenheit der eingeführten Nahrungsmittel werden daher verschiedene Zusätze oder Abscheidungen nöthig werden, um ein Product von gegebener Mischung zu bilden. Wenn sich nun ein Finke von Hanfkörnern nährt, und dieselben nicht genug Stickstoff enthalten, um z. B. das zur Erhaltung des Thieres erforderliche Eiweiſs zu bilden, so muſs durch den Athmungsproceſs Stickstoff aus der Luft absorbirt werden. Da die Hanfkörner mehr Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten, als zu dem erwähnten Zwecke nöthig ist, so muſs davon Kohlensäure gebildet werden, die durch Ausdünstung und Exhalation aus dem Organismus geschafft wird u. s. w. Unter anderen Umständen kann das ganz Entgegengesetzte nöthig werden. Es ist deshalb thörig zu erwarten, daſs die Erscheinungen, die die Functionen des Lebens begleiten, sich auf mathematische Formeln zurückführen lassen müſsten, da die Thiere bei der Sorge für Erhaltung ihres Lebens zwar an gewisse allgemeine

Regeln, aber keineswegs an mathematische Formeln gebunden sind.

2) Gewichtsveränderungen der Materie während des Lebens betreffend.

Ein Finke wurde in ein Glasgefäfs *d* (Fig. 13) [1]), welches Wasser und Nahrungsmittel zu seinem Unterhalte enthielt, gesperrt; dasselbe durch Leitungsröhren mit einem Gefäfse *a*, welches Chlorcalcium, und einem anderen *b*, welches Aetzkali enthielt, in Verbindung gebracht, und durch den Apparat aus einem Gasometer 22 Stunden lang atmosphärische Luft geleitet, welche zuvor durch Chlorcalcium in einem Gefäfse *c* getrocknet wurde.

Kurz vor dem Versuche wogen:

das Gefäfs *d* mit Vogel und Nahrungsmitteln	19845	Gran
das Gefäfs *a* mit Chlorcalcium	5056	-
das Gefäfs *b* mit Aetzkali	4043	-

Nach dem Versuche wogen sie:

d)	19746	Gran
a)	5145	-
b)	4084	-

Es hatte also das Gefäfs *d* 99 Gran verloren, dagegen das Gefäfs *a* 89 Gran und das Gefäfs *b* 40 Gran aufgenommen. — Da nun *a* Wasser und *b* Kohlensäure absorbirte, so folgt, dafs der in *d* enthaltene Finke in 22 Stunden 40 Gran Kohlensäure erzeugte, und dafs sich aus dem Gefäfse *d* während der Zeit 89 Gran Wasser verflüchtigte.

40 Gran Kohlensäure geben bei 10° R. und 28'' P. Luftdruck 74 Rhld. Kubikzoll gasförmiger Kohlensäure. Aus den Versuchen über den Athmungsprocefs der Finken, die von Hanfkörnern genährt wurden, ergab sich, dafs auf 28,4 Rthle Kohlensäure 7,91 Rthle Stickgas absorbirt und 7,31 Rthle Kohlensäure exhalirt werden, deren Sauerstoff nicht der Luft angehört. Da also der Finke

1) Ebenfalls Taf. II des Bandes XXXI.

in gegenwärtigem Versuche 74 Rhld. Kubikzoll Kohlensäure gebildet hatte, so mufs er gleichzeitig 20,6 Rhld. Kubikzoll Stickgas absorbirt und 19 Rhld. Kubikzoll Kohlensäure exhalirt haben. Erstere wogen 7,12 Gran. Da Finken aus atmosphärischer Luft blofs Stickgas aufnehmen, das Sauerstoffgas derselben dagegen wieder gänzlich als Kohlensäure abgeben; da sie ferner durch Ausdünstung nichts verlieren als Kohlenstoff, Kohlensäure und Wasser, so wird der Finke in unserem Versuche aus der Luft aufgenommen haben 7,12 Gran Stickstoff, und dagegen ausgedünstet haben:

x Kohlenstoff
y Kohlensäure und
z Wasser.

Das Gefäfs d wird also nach dem Versuche 7,12 Gran mehr und $x+y+z$ weniger wiegen müssen, wenn das Gewicht der Materie durch das Leben nicht verändert wurde. Der Werth von x findet sich aus den 40 Gran, $-y$, Kohlensäure zu 8,2 Gran; y aber wiegt 10,3 Gran und z fand sich zu 89 Gran.

Wir würden daher, unter obiger Voraussetzung folgende Gleichung erhalten müssen.

$$19845+7,12-8,2-10,3-89=19746.$$

Es ist aber:

$$19845+7,12-8,2-10,3-89=19744,6.$$

Durch den 22stündigen Lebensprocefs eines Finken würde daher das Gewicht der Materie fast gleich geblieben seyn, da die Differenz nur 1,4 Gran betrug.

Uebrigens erlaubte der Versuch, wegen der Complication des Apparats und der Prämissen keine grofse Schärfe. Zur Entscheidung der gestellten Aufgabe änderte ich ihn daher folgendermafsen ab.

Ein Finke wurde mit den nöthigen Nahrungsmitteln in einen Glasballon von 400 Rhld. Kubikzoll Capacität hermetisch eingeschlossen, und das Gefäfs auf einer Wage tarirt, die eine Gewichtsbestimmung von $\frac{1}{120,000}$ erlaubte.

Der Finke lebte darin 6 Stunden, und der Apparat verlor während der Zeit 2 Gran an seinem Gewichte [1]).

Da ich aber der Wage nicht vollkommen trauen konnte, so stellte ich denselben Versuch in noch gröfserem Mafsstabe an.

Zwölf Zeisige wurden in einem Ballon von 5000 Rhld. Kubikzoll Capacität eingeschlossen und auf einer Wage tarirt, deren Empfindlichkeit $\frac{1}{30,000}$ betrug. Nach 4 Stunden hatte sich das Gewicht nicht verändert. Die Wagen, die mir hier in Moskau zu Gebote standen, waren jedoch nicht empfindlich und zuverlässig genug, um den Gegenstand entscheiden zu können. Ich erlaube mir daher nur zu sagen, dafs, wenn Gewichtsveränderung der Materie während des Lebens stattfindet, sie bei einem Finken weniger als $\frac{1}{3}$ Gran und bei einem Zeisige weniger als 0,12 Gran in der Stunde betragen müsse. — Der Gegenstand verdient übrigens einer sorgfältigeren Berücksichtigung.

3) Wägbarkeit der Lebenskraft betreffend.

Wenn die Lebenskraft nicht durch Glas gesperrt wird, so ist sie unwägbar, denn Thiere in enge Gefäfse hermetisch eingeschlossen wiegen während ihres Lebens genau so viel als nach ihrem Tode.

4) Veränderungen der chemischen Elemente durch den Lebensprocefs betreffend.

a) Rücksichtlich der unorganischen Elemente.

Drei Finken verbrauchten in 48 Stunden 360 Gran von Schalen befreiter Hanfkörner, und gaben 100 Gran bei 15° R. getrocknetes Excrement.

0,5 Gran von Schalen befreiter Hanfkörner gaben 0,03 Gran Asche. 1 Gran Excrement gaben 0,22 Gran

1) Keine gröfsere Differenz als das Guerike'sche Manometer während der Zeit gab.

Asche. — Die verbrauchten 360 Gran Hanfkörner enthielten also 21,6 Gran Asche.

Die daraus erzeugten 100 Gran Excrement enthielten dagegen 22,0 Gran Asche. — Die Finken assimilirten daher während meines Versuchs keine unorganischen Elemente, noch weniger zersetzten sie dieselben. — Es versteht sich übrigens von selbst, dafs zu Zeiten Assimilation unorganischer Elemente zu Knochen- und Eierschalen-Bildung stattfinden müsse.

b) Rücksichtlich organischer Elemente.

3,220 Gran von Schalen befreiter Hanfkörner gaben bei 10° R. und $0^m,76$ Barometerstand:

1,77 Gran Wasser und Asche
12,08 Kubikzoll Rhld. Kohlensäure und
0,98 - - Stickgas

oder:

0,193 Asche
0,175 Wasserstoff
1,803 Kohlenstoff
0,339 Sticktoff
0,710 Sauerstoff

Das Excrement gab dagegen für 3,220 Gran:

225 Gran Wasser und Asche
8,04 Rhld. Kubikzoll Kohlensäure und
1,10 - - Stickgas

oder:

0,495 Asche
0,195 Wasserstoff
1,204 Kohlenstoff
0,381 Stickstoff
0,945 Sauerstoff.

Jene 360 Gran Hanfkörner, welche drei Finken in 48 Stunden verzehrten, bestanden also aus:

21,60	Gran	Asche
19,5	-	Wasserstoff
201,60	-	Kohlenstoff
37,90	-	Stickstoff
79,33	-	Sauerstoff
360,00.		

Aus ihnen wurden erzeugt: 100 Gran bei 15° getrocknetes Excrement, welches enthielt:

22,00	Gran	Asche
6,05	-	Wasserstoff
37,40	-	Kohlenstoff
11,80	-	Stickstoff
22,75	-	Sauerstoff
100,00.		

Von jenen 360 Gran Hanfkörner blieben demnach, nach Abzug der Bestandtheile des Excrements:

13,52	Gran	Wasserstoff
165,20	-	Kohlenstoff
26,10	-	Stickstoff
56,58	-	Sauerstoff
261,40.		

Da das Gewicht der ausgewachsenen Finken während ihres Lebens nicht auffallend variirt, so fragt es sich: was wird aus jenen 261,4 Gran Stoff? Er müfste ausgedünstet worden seyn. Der Wasserstoff könnte mit Sauerstoff verbunden als Wasserdunst, der Kohlenstoff mit Sauerstoff der Atmosphäre verbunden als Kohlensäure entfernt werden.

Jene 13,52 Gran Wasserstoff würden 108,16 Gran brauchen. Wir finden dafür aber nur, nach Abzug des Sauerstoffs des Excrements, 56,58 Gran im Nahrungsmittel, denn aus der Luft wird beim Athmungsprocesse der

Finken, die mit Hanfkörnern genährt wurden, kein Sauerstoff zur Wasserbildung absorbirt. — Es blieben daher ungefähr 7 Gran Wasserstoff, von denen es sich nicht einsehen läſst, was aus ihnen wird.

Beim Athmungsproceſs der Finken wird Sauerstoff als Kohlensäure exhalirt, von dem man nicht begreift, woher er kommt. — Der Kohlenstoff könnte gänzlich als Kohlensäure entfernt werden.

Aber noch blieben 26,1 Gran Stickstoff aus den Nahrungsmitteln übrig, von den sich ebenfalls nicht einsehen läſst, wo er hinkommt, um so weniger, da von den Finken nicht allein kein Stickstoff ausgeathmet, sondern dabei von drei Finken in 48 Stunden noch auſserdem 46,5 Gran aus der Luft absorbirt wird. Drei Finken müſsten daher in 48 Stunden wenigstens 80 Gran schwerer werden, was durchaus nicht der Fall ist. Wo kommt daher namentlich der Stickstoff hin?

Ueber die Quelle der thierischen Wärme.

Man hat die Meinung aufgestellt, daſs die thierische Wärme durch einen, den Verbrennungsproceſs analogen chemischen Proceſs erzeugt würde, der beim Athmen stattfinden soll. Wenn dieſs der Fall wäre, so müſsten die Thiere, die beim Athmen kein Wasser aus seinem Elemente bilden, so viel Wärme ausstrahlen, als der Kohlenstoff, den sie zu Kohlensäure umbilden, bei seinem Verbrennen geben würde.

Wir fanden, daſs in den Nahrungsmitteln, die drei Finken in 48 Stunden zu sich nehmen, 165,2 Gran Kohlenstoff enthalten war, den sie zu Kohlensäure umbilden und ausathmen müſsten.

Dieselben Finken schmolzen in derselben Zeit im Lavoisier'schen Calorimeter 16960 Gran Eis.

Nimmt man mit Despretz an, daſs 1 Theil Kohle

bei ihrer Umbildung zu Kohlensäure 104 Th. Eis schmelze, so müfsten jene 165,2 Gran Kohlenstoff 17180 Gran Eis schmelzen.

Man kann daher die Voraussetzung als richtig betrachten, dafs die thierische Wärme durch die chemischen Processe der Verdauung und des Athmens erzeugt werde.

Bei Thieren, die bei ihrem Athmen kein Wasser aus seinen Elementen bilden, ist die Wärmeentwicklung proportional der Differenz des Kohlenstoffgehaltes der Nahrungsmittel und des Excrements.

XXXI. *Notizen.*

1. *Kohlensaures Natron.* — Hr. Persoz hat der Gesellschaft für Naturgeschichte zu Strasburg vor Kurzem ein in schiefen Octaëdern angeschossenes kohlensaures Natron vorgezeigt, das nur halb so viel Krystallwasser als das gewöhnliche enthält. Das Salz wurde in der chemischen Fabrik zu *Buchsweiler* (Bouxwiller) bemerkt, wo Kaliumeisencyanür bereitet wird. Seit einiger Zeit glühte man daselbst die thierischen Stoffe mit in Paris gekaufter amerikanischer Pottasche, der ohne Zweifel künstlich bereitete Pottasche beigemengt war, denn in den Mutterlaugen, aus welchen das Kaliumeisencyanür durch Eindampfung und plötzliche Krystallisation abgeschieden worden war, fand sich eine gewisse Menge kohlensauren Natrons, das bei langsamer Temperaturerniedrigung in hemiprismatischen Octaëdern anschofs [1]). Diefs ist das neue Salz. Zufolge einer Analyse, bei der das Wasser durch Glühen, das Natron als schwefelsaures, und die Kohlensäure dem Volumen nach bestimmt wurde, hat diefs Salz folgende Zusammensetzung:

1) Unter ähnlichen Umständen entsteht der octaëdrische Borax (Annal. Bd. XII S. 462.)

	Versuch.	Rechnung.	At.
Trocknes kohlensaures Natron	53,25	54,23	1
Wasser	46,75	45,77	5

entsprechend der Formel $NaO+CO_2+5H_2O$. Die Krystalle sind durchsichtig, schwach efflorescirend, und gehen bei Umkrystallisirung in das gewöhnliche kohlensaure Natron über. (*L'Institut*, *No.* 54 *p.* 168.)

Wir kennen demnach gegenwärtig das kohlensaure Natron in vier Verhältnissen mit Wasser krystallisirt:

1) Das gewöhnliche hemiprismatische $\dot{Na}\ddot{C}+10\dot{H}_2$
2) Das von Thomson[1]) analysirte prismatische $\dot{Na}\ddot{C}+8\dot{H}_2$
3) Das neue hemiprismatische $\dot{Na}\ddot{C}+5\dot{H}_2$
4) Das von Haidinger[2]) untersuchte prismatische $\dot{Na}\ddot{C}+2\frac{1}{2}\dot{H}_2$

Der Wassergehalt dieser Salze, darf man annehmen, daſs er bei dem zweiten um 0,5 At. zu hoch angegeben ist, bildete also die Progression: 1, 2, 3, 4.

2) *Cyanwasserstoffäther.* — Veranlaſst durch Prof. Zeise's Entdeckung des Mercaptans (Annal. Bd. XXXI S. 369) hat Hr. Pelouze die Einwirkung des weinschwefelsauren Baryts auf Cyankalium untersucht, und dabei einen neuen Aether aufgefunden, bestehend aus gleichen Volumen von ölbildendem und Cyanwasserstoff-Gase, verdichtet auf die Hälfte. Dieser Aether ist flüssig, farblos, im höchsten Grade knoblauchartig riechend, von gewaltiger Wirkung auf Thiere, brennbar, sehr wenig löslich in Wasser, aber in jedem Verhältniſs lösbar in Alkohol und Schwefeläther. Er siedet unter $0^m,787$ bei 82° C., hat bei 15° C. die Dichte 0,787, und fällt nicht salpetersaures Silberoxyd. (*L'Institut*; *No.* 55 *p.* 173.)

1) Annal. Bd. VI S. 84.

2) Annal. Bd. VI S. 87 und Bd. V S. 376.

1834. ANNALEN No. 20.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXII.

XXXII. *Vorläufiger Bericht von erneuten Untersuchungen über die Xanthogen-Verbindungen; von W. C. Zeise.*

Schon bei meinen ersten Untersuchungen (1822) über die Bildung des xanthogensauren Kalis glaubte ich gefunden zu haben, dafs sie ohne wesentliche Nebenbildung eines anderen Körpers geschehe. Die analytischen Resultate, die ich späterhin erhielt, stimmten zwar nicht so gut mit dieser Vorstellung überein, als zu erwarten stand; allein, da sie ihr doch ziemlich nahe kamen, und da keine andere als die angenommene Hypothese den Umständen angemessen schien, so fühlte ich mich genöthigt, die Abweichungen theils von einer wahrscheinlichen Beimischung des aus der Wirkung des Kalis für sich auf den Alkohol herrührenden Products, theils von meiner damaligen Ungeübtheit in dieser Art von Versuchen abzuleiten. Ich mufste solchergestalt Anderen die Entscheidung überlassen. Diese ist aber, meines Wissens, nicht erfolgt. Daher habe ich selbst diesen Gegenstand wieder aufgenommen, da er von mehren Seiten her erneutes Interesse für mich gewonnen hatte.

Mit der eigentlichen Analyse des xanthogensauren Kalis bin ich fertig; da ich aber bei dieser neuen Reihe von Versuchen die Xanthogen-Verbindungen einer erweiterten Untersuchung in mehren Richtungen unterworfen habe, so finde ich es zweckmäfsig, die eigentliche Beschreibung der Analyse für die Darstellung der ganzen Arbeit aufzusparen, und beschränke mich daher für jetzt auf die Ankündigung der Resultate.

Diese sind, dafs 100 Theile xanthogensauren Kalis

als Mittel aus einer gehörigen Anzahl von Versuchen gegeben haben:

Kalium	24,2867
Schwefel	39,5760
Kohlenstoff	22,5650
Wasserstoff	3,1153
Sauerstoff	10,4570

folglich auf 1 Grundtheil Kalium, 3,97 Grdth. Schwefel, 5,955 Grdth. Kohlenstoff, 10 Grdth. Wasserstoff, 2 Grdth. Sauerstoff. Die elementare Zusammensetzung des xanthogensauren Kalis ist also:

1 K	=24,3062
4 S	=39,9217
6 C	=22,7537
10 H	= 3,0957
2 O	= 9,9226.

Hienach giebt die Berechnung für 100 Th. xanthogensauren Natrons 16,0135 Natrium. Das Mittel aus zwei sehr nahe übereinstimmenden Versuchen hat gegeben 16,026 Natrium.

Das xanthogensaure Kali oder Natron enthält folglich die Elemente von 1 Grdth. Kali oder Natron, 2 Grdth. Schwefelkohlenstoff (C^2S^4) u. 1 Grdth. Aether ($C^4H^{10}O$).

Nun haben auch die *quantitativen* analytischen Versuche gezeigt, dafs kein anderer schwefelhaltiger oder kohlenstoffhaltiger Körper neben dem Xanthogensalze gebildet wird; denn die geradezu eingetrocknete Masse und das zu verschiedenen Zeiten aus der Auflösung Angeschossene haben ganz die nämlichen Resultate gegeben. Betrachtet man den Alkokol als eine Verbindung von Aether und Wasser, so liegt hier also die Vorstellung am Nächsten, dafs bei der Entstehung der xanthogensauren Salze Ein Grdth. Wasser *ausgeschieden werde.*

Gegen diese Vorstellung scheint aber doch der Umstand zu sprechen, dafs das Metall sich nicht in den Xanthogenverbindungen als oxydirt erweist, indem nämlich

weder die Kupfer- noch die Blei-Verbindung von Schwefelsäure zersetzt wird. Auch wirkt eine *ätherische* Auflösung von Schwefelkohlenstoff nur sehr langsam auf Kalihydrat; — und wiewohl sie mir in einem Versuche etwas xanthogensaures Kali gegeben hat, so war doch die Menge desselben so gering, dafs es wohl einer Spur von Alkohol in dem angewandten Aether zugeschrieben werden könnte. Mit Barythydrat habe ich fast gar kein Xanthogensalz hervorbringen können, wiewohl dieses Hydrat, so wie auch Kalkhydrat, eine reichliche Menge Salz geben, wenn sie mit einer *alkoholischen* Lösung von Schwefelkohlenstoff hingestellt werden [1]).

Wäre es nicht zu gewagt, den Alkohol, zufolge seiner Analogie, mit dem Mercaptan (siehe meine Abhandlung in diesen Annalen, Bd. XXXI S. 424) als



$$C_4 H_{10} O_2 + H_2$$

zu betrachten, so würde sich alles leicht durch die Annahme erklären, dafs das Wasser nicht ausgeschieden, sondern aus dem Wasserstoff des Alkohols und dem Sauerstoff des Kalis erst *gebildet* werde.

Ich hege die Hoffnung, dafs die Fortsetzung meiner Versuche nicht unwichtige Beiträge zur Erläuterung dieses interessanten Punkts liefern werde; — auch werde ich mich hoffentlich dann über die wahrscheinliche Zusammensetzungsweise oder Constitution der Xanthogen-Verbindungen äufsern können.

1) Jetzt bereite ich auch vortheilhaft das Kali- und Natronsalz auf die Weise, dafs ich das Hydrat allmälig zu einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff setze, anstatt, wie früher, erst das Hydrat in dem Alkohol aufzulösen. Ich bekomme dadurch das Product leichter ohne Beimischung von dem färbenden Stoff, welcher sich durch die Wirkung des Hydrats für sich auf den Alkohol bildet.

XXXIII. *Ueber einige Producte der Steinkohlendestillation;* *von F. F. Runge.*

Zweite Fortsetzung [1]).

Karbolsäure.

Die Scheidung der Karbolsäure aus dem Steinkohlenöl ist bereits S. 75 und 76 Bd. XXXI dieser Ann. angegeben. Behufs ihrer Darstellung im reinsten Zustande ist noch zu bemerken, dafs man bei der *trocknen* Destillation des karbolsauren Bleioxyds die Vorlagen wechseln mufs ehe das Destillat anfängt Lackmus zu röthen, indem diefs in Folge einer Zersetzung der Karbolsäure geschieht, worauf Reichenbach schon S. 502 Bd. XXXI d. Ann. aufmerksam gemacht hat.

Man entgeht jedoch diesem Uebelstande, wenn man das Bleisalz nicht trocken, sondern mit einer entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure destillirt und dann die übergegangene Karbolsäure behufs der Entwässerung noch einmal abzieht. Hiebei gehen Wasser und etwas Karbolsäure in milchiger Trübung zuerst über, wobei der Retortenhals siedend heifs ist. Endlich erkaltet dieser, bei fortwährendem Feuern, immer mehr und mehr, und es erscheinen klare Oeltropfen. Diese sind wasserfreie Karbolsäure, und werden für sich aufgefangen.

Da ich mich des basisch essigsauren Bleies zur Fällung der Karbolsäure bediente, um jede mögliche Verunreinigung mit Kreosot (welches durch dieses Salz nicht gefällt wird) zu verhüten, ich aber später gefunden habe, dafs diese Vorsicht unnütz war, indem dasjenige Steinkohlenöl, welches durch Destillation aus dem Theer der

1) S. Annal. Bd. XXXI S. 65 und 513.

Gasanstalten gewonnen wird, nichts davon enthält — so kann man zur reinen Karbolsäure auf einem minder umständlichen Wege gelangen. Man läfst nämlich das Bleisalz ganz weg, und destillirt die, S. 75 Bd. XXXI d. Ann. erwähnte, »*ziemlich reine Karbolsäure*« noch einmal mit Wasser und rectificirt sie dann mit einem Zusatz von 5 Proc. Kalihydrat, wobei man wiederum die zuerst übergehende wäfsrige Karbolsäure von der nachfolgenden wasserfreien trennt, und endlich, wie sich das überhaupt von selbst versteht, das Zuletztübergehende ebenfalls für sich auffängt.

Um sich der Reinheit einer so erhaltenen Karbolsäure zu vergewissern, mufs sie folgendes Probeverhalten zeigen:

1) Mufs die Karbolsäure völlig farblos seyn und sich auch nicht in langer Zeit beim Luftzutritt bräunen.
2) Darf sie Lackmus nicht röthen. Diefs würde das Daseyn der Essigsäure etc. anzeigen.
3) Darf sie Curcuma nicht röthen. Diefs würde das Daseyn von Ammoniak etc. anzeigen.
4) Darf sie sich in Berührung mit wäfsrigem Ammoniak und Luft nicht bräunen. Diefs würde auf das Vorhandenseyn von Kreosot und ähnlicher Stoffe schliefsen lassen.
5) Darf sie sich mit wäfsrigem schwefelsauren Eisenoxyd *nicht röthen*. Diefs würde auf das Vorhandenseyn von Kreosot und ähnlicher Stoffe schliefsen lassen. — Es mufs vielmehr ein *reines Lila* erscheinen, wenn man wenig schwefelsauren Eisenoxyds mit viel wäfsriger Karbolsäure mischt.
6) Darf eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul keine Veränderung bewirken.
7) Darf essigsaures Bleioxyd, mit der Auflösung der Karbolsäure in Wasser gemischt, nicht gefällt werden. Das Gegentheil würde auf Verunreinigung mit Ammoniak und anderen Basen schliefsen lassen.

Die Karbolsäure stellt für gewöhnlich eine farblose, ölartige Flüssigkeit dar, die ein starkes Lichtbrechungsvermögen besitzt. Unter Umständen, deren Grund ich noch nicht habe erforschen können, erhält man diese Säure auch krystallisirt, und zwar oft in zweizölligen, durchsichtigen Nadeln, die selbst eine Wärme von 15° C. aushalten, ohne zu schmelzen. Jedoch verliert dieselbe Säure, aus ebenfalls mir unbekannten Gründen, selbst in verschlossenen Gefäfsen wieder die Fähigkeit zu krystallisiren.

Der *Geruch* ist nicht durchdringend und gleicht in der Verdünnung genau dem des Bibergeils. Eine Aehnlichkeit mit geräuchertem Fleische ist aber keinesweges zu bemerken.

Der *Geschmack* ist höchst brennend und ätzend.

Der Dunst, welcher sich beim Sieden der Karbolsäure entwickelt, ist nicht lästig für die Lungen. Auch wirkt er nicht stechend in den Augen, wie es der Holzrauch thut.

Bringt man ein Tröpfchen Karbolsäure auf die, von ihrem natürlichen Firnifs befreite, Oberhaut, so entsteht ein Brennen, und die Stelle erscheint beim Benetzen mit Wasser weifs und erhaben. Bald jedoch wird sie roth und glänzend, und schuppt sich nach einigen Tagen ab. Wenn man die betupfte Stelle nicht mit Wasser benetzt, so tritt keine Weifse, sondern blofs Röthe ein.

Mit Karbolsäure getränkte Baumwolle auf den rasirten Schenkel eines Kaninchens gelegt, bewirkt ein Zusammenziehen und Vertiefen des Fells. Nach 12 Stunden zeigt sich dieses wie am Muskel angeklebt, hat eine schorfartige Härte und ist abgestorben. Später löst sich diese Borke ab, indem sich ein neues Fell gebildet hat.

Ein Blutegel stirbt unter Zuckungen, wenn man seinen Rücken mit etwas Karbolsäure bestreicht. Letzterer bekommt eine weifse Farbe.

In blutende Wunden gebracht, erregt die Karbolsäure stechende Schmerzen und augenblickliches Gerinnen des Bluts, *ohne* jedoch die Blutung zu stillen.

Betupft man ein Blumenblatt von Cheiranthus Cheiri, so schrumpft es innerhalb 2 Stunden zusammen und stirbt ab. — Ein Blatt derselben Pflanze erscheint an den Stellen versengt und der grünen Farbe beraubt, wo es mit Karbolsäure benetzt worden. Ehe jedoch diese Versengung eintritt, wird das vorher ganz straffe Blatt (schon nach 2 Stunden) schlaff, welk und herabhängend. Diefs scheint mir um so merkwürdiger, da mir bei meinen zahlreichen Versuchen mit den Mimosen (s. d. Ann. Bd. XXV S. 334 und 352) nie ein Fall vorgekommen ist, wo blofs *örtlich* aufgebrachte Aetz- und Reizmittel eine so schnelle Wirkung auf benachbarte gesunde Parthien ausgeübt hätten. — Diefs verdient weiter verfolgt zu werden.

Die Eigenschwere der Karbolsäure bei 20° C. ist =1,062.

Schreibpapier durchdringt sie schnell und macht es so durchsichtig wie fette Oele. Nach mehreren Stunden verschwinden diese Flecke und das Papier erscheint in seiner ursprünglichen Weifse und Farblosigkeit. Jetzt kann man durch Benetzen mit Salpetersäure noch die rothbraune Reaction der Karbolsäure hervorrufen. Nach 24 Stunden ist diefs nicht mehr der Fall, sie ist dann gänzlich verdunstet.

Ein Tropfen verdunstet von einer Porcellanfläche in 80 Stunden bei 15° C.

Sie siedet bei 197°,5 C. und verändert dabei *nicht* ihre Farbe in's Röthliche.

An einem Glasstab der Flamme dargeboten, verbrennt die Karbolsäure mit stark rufsender gelber Flamme. Auch der Glasstab überzieht sich dabei mit Rufs.

Beim Sieden der Karbolsäure mit *Schwefel* bildet sich *keine grüne*, sondern nur eine *blafsgelbe* Auflösung,

unter Entwicklung eines schwachen Geruchs nach Schwefelwasserstoff. Beim Erkalten verwandelt sich die Auflösung in eine fast weifse krystallinische Masse.

Läfst man *Chlorgas* in Karbolsäure strömen, so erfolgt, unter schwacher Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure, eine Röthung. Eine so veränderte Karbolsäure ätzt dennoch die Haut. Unterwirft man sie der Destillation, so bleibt ein brauner Rückstand, indefs Salzsäure und eine veränderte farblose Karbolsäure übergehen. Letztere wird von Neuem durch Chlor geröthet. Eine nochmalige Destillation giebt wiederum dieselben Producte.

Uebergiefst man eine mit Chlor behandelte und durch Destillation wieder farblos gemachte Karbolsäure mit wäfsrigem Ammoniak, oder schwefelsaurer Eisenoxydauflösung, so zeigt es sich, dafs sie nicht mehr unveränderte Karbolsäure ist. Sie wird nämlich nun unter Lufteinwirkung braun und löst sich dann in Kalilauge mit blaugrüner Farbe auf.

Eine solche Säure verbreitet einen unerträglichen Geruch, der besonders an wollenen Zeugen haftet, und in dieser Verdünnung an Chlor erinnert.

Dieselbe Veränderung erleidet die Karbolsäure, wenn man wäfsrigen karbolsauren Kalk mit Chlorkalkauflösung längere Zeit in Berührung läfst.

Jod löst sich schnell mit rothbrauner Farbe, die sich beim Erhitzen nicht ändert.

Bei 12° C. entwickelt das *Kalium* langsam Wasserstoffgas, wenn es mit Karbolsäure übergossen wird. Bei einer nur sehr geringen Erwärmung wird diefs so beschleunigt, dafs die Säure siedend heifs wird, und heftige Verpuffung und Entflammung eintritt. Diefs Verhalten kann sehr gefährlich werden. Ich brachte in eine kleine Flasche mit gläsernem Stöpsel, welche zur Hälfte mit Karbolsäure gefüllt war, bei 22° C. ein Stück Kalium. Die Wasserstoffgasentwicklung ging rasch vor sich, und beim Umschütteln entstand ein Blitz mit einem Knall,

der Stöpsel wurde mit Heftigkeit gegen die Decke geworfen und karbolsaures Kali überall herumgespritzt.

Bringt man so lange Kalium in die Karbolsäure als noch eine Einwirkung statt hat, so entsteht *keine fadenziehende*, sondern eine *beinahe feste krystallinische Masse*. Diese giebt beim Destilliren wieder Karbolsäure, die mit Kalium von Neuem verpufft und fest wird. — Der Rückstand in der Retorte hat eine schwarze Farbe.

Bei weniger Kalium bleibt die entstandene karbolsaure Kaliverbindung, so lange sie noch warm ist, flüssig. Hierauf krystallisirt beim Erkalten ein fast farbloses karbolsaures Kali in feinen Nadeln.

Auf Eisen, Kupfer und kupferhaltiges Silber gebracht, wird die blanke Oberfläche dieser Metalle innerhalb 12 Stunden nicht durch Rostbildung verändert. Auch entsteht auf denen der letzteren beiden keine Auflösung von Kupfer, wie solche unter ähnlichen Umständen die Oelsäuren in fetten Oelen erzeugen.

Bringt man in 20 Karbolsäure 1 reine *Schwefelsäure* von 1,840 spec. Gew., so erfolgt, unter gleichförmiger Mischung, weder Erwärmung noch Färbung. Selbst beim Sieden tritt nur eine *kaum bemerkbare* Rosenröthung ein. Auch dann, wenn man das Verhältnifs der Schwefelsäure um das Vierfache vermehrt, tritt *beim Sieden* nur ein Rosenroth, keineswegs aber ein Purpur- oder Schwarzroth hervor.

Vermehrt man die Schwefelsäure um das Zehnfache, indem man auf 20 Karbolsäure 10 Schwefelsäure nimmt, so erfolgt auch eine gleichförmige Mischung unter *kaum bemerkbarer* Erwärmung. Die Farbe derselben ist höchst schwach gelblich und geht *durch Sieden* in Gelbroth über, ohne bei längerer Einwirkung der Wärme dunkler zu werden. Diefs erfolgt erst dann, wenn viel Karbolsäure verdunstet, wie es der Fall ist, wenn man die Mischung in einem offenen Porcellangefäfs erhitzt. Hiebei entwikkelt sich schweflige Säure und alles wird schwarzbraun.

Wenn man beim Erhitzen etwas vorsichtig verfährt, bildet sich, neben anderen Stoffen, auch Rosolsäure.

Läfst man ferner 1 Karbolsäure in 20 reine Schwefelsäure fallen, so vertheilt sich die Säure in der Säure beim Umschütteln auch gleichförmig, die Mischung *bleibt vollkommen klar,* und es erfolgt keine Schwärzung oder Röthung, sondern nur eine kaum sichtbare Gelbung. Durch Erhitzen bis zum Sieden wird alles schwarzbraun.

Alle diese Mischungen von Karbolsäure und Schwefelsäure lösen sich klar, *ohne* milchige Trübung, in Wasser auf.

Bringt man 1 Karbolsäure in 100 *Salpetersäure,* von 1,270 spec. Gew. so wird sie sogleich dunkelbraun und bildet beim Umschütteln mit der Salpetersäure eine rothe Auflösung unter Abscheidung eines schwarzen Harzes. Auf Hinzufügung von Natronlauge wird die Flüssigkeit anfangs hellgelb und hernach, bei einem Ueberschufs von Natron, rothbraun.

Mischt man gleiche Theile beider Säuren zusammen, so erfolgt unter Erhitzen und Aufbrausen sogleich eine dunkle Bräunung, und Bildung eines rothbraunen Stoffes, der sich in Natronlauge mit dunkel gelbbrauner Farbe auflöst.

In Weingeist, Alkohol und Aether löst sich die Karbolsäure in allen Verhältnissen.

Auch im Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, da

100 Wasser bei 20° C.

3,26 Karbolsäure

durch gelindes Schütteln aufnehmen. Kochsalz scheidet aus dieser Auflösung die Säure in Oeltropfen ab.

Die Reaction folgender Metallsalze wurde bei einer Hitze von 100° C. geprüft. Es diente mir hiezu die bereits beim Kyanol, S. 517 Bd. XXXI dies. Annal, erwähnte Vorrichtung, nämlich eine durch Dampf geheitzte, mit der Auflösung des Reagens bestrichene Porcellanplatte.

Chlorgold: blauschwarzer Fleck mit gelben Rändern von metallischem Golde.

Chlorplatin: keine Veränderung.

Chlorkupfer: keine Veränderung.

Chlorzinn (einfach): keine Veränderung.

Salpetersaures Silberoxyd: rothbrauner Fleck, ohne Metallglanz.

Salpetersaures Kupferoxyd: schwarzbrauner Fleck.

Schwefelsaures Eisenoxyd: die Karbolsäure verdunstet ohne Einwirkung auf der trocknen Salzfläche. (Wäfsrige Karbolsäure bewirkt bei dieser Hitze eine Bräunung.)

Doppeltchromsaures Kali: ohne Einwirkung, auch bei Gegenwart von Wasser.

Taucht man Fichtenholz in Salzsäure von gewöhnlicher Stärke, so nimmt es, beim Trockenwerden an der Luft, nach einiger Zeit stellenweis eine bläuliche Farbe an. War das Holz *vorher* mit Karbolsäure getränkt und wieder trocken geworden, so ist diese Färbung *dunkelblau*. Ein mit wäfsriger Karbolsäure getränktes Holz verhält sich eben so. Sie scheint sich mit einem Bestandtheil desselben innig zu verbinden; da ein solches Holz, nachdem es achtzehn Wochen einer Temperatur von 18° bis 20° C. ausgesetzt gewesen, noch eben so reagirte wie frisch getränktes.

Salpetersäure wirkt ganz so wie die Salzsäure, nur dafs hier die Färbung noch intensiver ist, und dafs auch zugleich rothbraune Färbungen eintreten, wenn ein Ueberschufs von Karbolsäure auf dem Holze vorhanden ist.

Diese blaue Färbung, welche durch Eintauchung des Holzes in Chlorkalk *nicht* verschwindet, kann jedoch nicht als ein Reagens für die Karbolsäure dienen, wenigstens nicht in dem Sinne wie die gelbe und rothe für Kyanol und Pyrrol; denn sie erreicht schon ihre Gränze bei einer Verdünnung von 1 Karbolsäure mit 300 Wasser.

Auch macht der Umstand, dafs Holz für sich mit Säuren blau wird, die Sache ungewifs.

Lackmus wird von der Karbolsäure nicht verändert.

Dessen ungeachtet ist sie als eine wirkliche Säure zu betrachten, die die Alkalien und Oxyde neutralisirt, und damit Salze bildet.

Die *karbolsauren Alkalien* sind farblose, auflösliche, meistens krystallisirbare Verbindungen. Ihre Auflösungen färben rothes Lackmuspapier blau und Curcuma roth. Trotz dieser sogenannten alkalischen Reaction sind sie dennoch *neutral*, wenn man zu ihrer Darstellung die Karbolsäure im Ueberschufs anwandte. Ich beweise diefs folgendermafsen.

Wenn man ein Stückchen Kattun, welches mit chromsaurem Bleioxyd *gelb* gefärbt worden, in siedendes Kalkwasser wirft, so wird es auf der Stelle *orange*, indem sich basisch chromsaures Bleioxyd bildet. Dasselbe geschieht in einer siedenden Kalilauge. Setzt man nun beiden Auflösungen Karbolsäure im Ueberschufs hinzu, so dafs sie sich beim Sieden durch den Geruch bemerkbar macht, und wirft nun ein Stückchen Chromgelbkattun hinein, *so bleibt es unverändert gelb*, und es kommt auch nicht eine Spur von Orangefärbung zum Vorschein, obgleich Curcuma noch immer stark geröthet wird. Da nun zur Umwandlung des Chromgelb in Chromorange die Einwirkung eines *freien Alkalis* erforderlich ist, *so ist klar, dafs in beiden Verbindungen weder freies Kali noch freier Kalk enthalten ist, und dafs beide durch die Karbolsäure neutralisirt sind.* — Man sieht hieraus, welch einen untergeordneten Werth die bisher gebräuchlichen Reagenzien auf Acidität und Basicität haben [1]).

Auch in ihrem Verhalten zum basisch essigsauren Bleioxyd zeigt die Karbolsäure die Wirkung einer Säure.

1) Ueber die Darstellung des Chromgelbkattuns und seine Umwandlung in Chromorange vergleiche meine: *Farbenchemie* I. Bd. Berlin bei Mittler, 1834, S. 227.

Sie entzieht nämlich, damit in wäfsriger Auflösung gemischt, der Essigsäure dieses Salzes einen Theil Bleioxyd und fällt damit als basisch karbolsaures Bleioxyd nieder.

Alle auflöslichen karbolsauren Salze ertheilen dem Fichtenholz mittelst Salzsäure eine intensiv *blaue Färbung*, eben so wie die Karbolsäure selbst. Man taucht das Holz in die Auflösung, läfst es trocknen und befeuchtet es nun mit Salzsäure. Die Farbe kommt nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde in gröfster Schönheit zum Vorschein. Ein Eintauchen in Chlorkalkauflösung ist auch hier ohne zerstörende Wirkung.

Die Salpetersäure bewirkt dieselbe Färbung, nur schneller und intensiver. Wenn hier die Salzauflösung, welche zum Befeuchten des Holzes dient, nicht concentrirt ist, so erscheint die Farbe rein blau, und meistens so schön wie Berlinerblau. War sie dagegen stärker, so dafs sich ein Ueberschufs auf dem Holze befindet, so entsteht stellenweis ein Braunroth, eine Färbung wie sie die karbolsauren Salze mit Salpetersäure *ohne* Vermittlung des Fichtenholzes erleiden. Dieses Braun erscheint jedoch hier auf dem Holze mit schönen dunkelblauen Rändern eingefafst.

Karbolsaures Ammoniak.

Mischt man Ammoniak in den verschiedensten Verhältnissen mit Karbolsäure, so behält es immer die basische Reaction auf Curcuma. Auch der Dunst dieser Mischung röthet diese Farbe. Dennoch mufs, bei einer hinlänglichen Menge von Karbolsäure, das Ammoniak als neutralisirt betrachtet werden, indem es in dieser Verbindung *nicht mehr als freies Ammoniak wirkt.* Diefs zeigt sein Verhalten zu den Kupfersalzen. Bringt man nur so wenig salpetersaures Kupferoxyd in mit Karbolsäure übersättigtes wäfsriges Ammoniak, dafs man überzeugt ist, die Menge des Ammoniaks reiche hin, um Kupferammoniak zu bilden, so geschieht das Letztere den-

noch nicht, es entsteht vielmehr eine grüngefärbte trübe Auflösung, die nach einiger Zeit einen eben so gefärbten Niederschlag fallen läfst. Dieser löst sich in Salpetersäure mit rothbrauner Farbe, und Salzsäure scheidet daraus einen rothbraunen Stoff ab, der sich mit blaugrüner Farbe in Kalilauge auflöst. Die Karbolsäure wird hier also wahrscheinlich durch das Kupferoxyd oxydirt.

An der Luft verdunstet das karbolsaure Ammoniak ohne sich zu färben.

Karbolsaures Kali.

Die wasserfreie Karbolsäure löst trocknes kohlensaures Kali auf. Auch beim Erwärmen dieser Mischung entwickelt sich keine Kohlensäure.

Mit Kalihydrat bildet dieselbe beim gelinden Erwärmen eine gleichförmige flüssige Auflösung, die beim Erkalten zu einer krystallinischen teigartigen Masse erstarrt, wobei *keine* Theilung in zwei Schichten oder die Absonderung einer Mutterlauge stattfindet. Diefs karbolsaure Kali wirkt nicht mehr ätzend auf die Haut, wie die freie Karbolsäure. Es löst sich in Wasser und Weingeist. — Durch trockne Destillation erhält man einen grofsen Theil der Karbolsäure unverändert wieder.

In der siedenden wäfsrigen Auflösung dieses Salzes bleibt Chromgelbkattun unverändert und färbt sich nicht orange.

Ein mit der wäfsrigen Auflösung getränkes Fichtenholz wird durch Salz- und Salpetersäure *dunkelblau.*

Karbolsaurer Kalk.

Wenn man in wasserfreie Karbolsäure tropfenweis dicke Kalkmilch bringt, so erfolgt *kein Zusammenballen,* sondern der Kalk zerfliefst ruhig in der Säure, und bildet damit, unter Abscheidung des Wassers, einen klaren Syrup der sich vollständig und leicht in noch mehr Wasser auflöst.

Wenn man ferner 100 Karbolsäure in dünne Kalkmilch einrührt, so löst sich, wenn letztere nicht im Ueberschufs ist, alles zu einer klaren Flüssigkeit auf. Giebt man mehr Kalkmilch hinzu, so übersättigt sich die Karbolsäure mit Kalk, und bildet eine klare Auflösung von basisch karbolsauren Kalk, indem nämlich unter diesen Umständen bei 12° C. die

100 Karbolsäure
48,35 Kalk

aufnehmen. Um diefs zu ermitteln, wurde die obige Auflösung mit kohlensaurem Natron zerlegt und aus dem kohlensauren Kalk (nach Abzug desjenigen Kalks, der sich als Kalkwasser in der Auflösung befand) der Kalkgehalt berechnet.

Läfst man in eine solche Auflösung Kohlensäure strömen, so fällt kohlensaurer Kalk nieder, und die Karbolsäure wird frei und bleibt in wäfsriger Auflösung. Diese hält nun einen kleinen Antheil Kalk so hartnäckig zurück, dafs er ihr nicht durch die Kohlensäure entzogen werden kann. Sie ist demnach als saurer karbolsaurer Kalk zu betrachten.

Die Leichtlöslichkeit des Kalks in der Karbolsäure ist die Ursache, dafs das Steinkohlenöl Kalkhydrat in ziemlicher Menge auflöst.

Läfst man basisch karbolsaure Kalkauflösung anhaltend kochen, so entwickelt sich Karbolsäure, und es scheiden sich kohlensaurer und überbasisch karbolsaurer Kalk ab, die sich fest an's Gefäfs ansetzen. Die übrigbleibende Flüssigkeit ist nun neutraler karbolsaurer Kalk, der das Chromgelb nicht orange färbt und die Gefäfswände mit schönem krystallinischen Anflug überzieht. Beim Eintrocknen an der Luft efflorescirt diese Verbindung sehr leicht, wobei sie sich anfangs in überbasisch karbolsauren und endlich in kohlensauren Kalk verwandelt, indefs sich die Karbolsäure verflüchtigt.

Eine concentrirte wäfsrige Auflösung der mit Kalk-

hydrat übersättigten Karbolsäure wird durch Vermischen von 3 bis 4 Volume Weingeist von 90 Proc. zerlegt. Es schlägt sich basisches Salz in weifsen krystallinischen Körnern nieder und ein saures bleibt in Auflösung. Läfst man hievon den Weingeist freiweillig verdunsten, so bleiben Oeltropfen von kalkhaltiger Karbolsäure zurück. Nach 3 bis 4 Wochen verschwindet letztere gänzlich, und der Rückstand ist ein weifses Pulver von kohlensaurem Kalk. Die karbolsaure Kalkauflösung färbt das Fichtenholz unter Mitwirkung von Salz- und Salpetersäure dunkelblau.

Karbolsaures Bleioxyd.

Mit dem Bleioxyd bildet die Karbolsäure eben so wie mit dem Kalk drei Verbindungen, eine neutrale, eine saure und eine basische.

Wenn man in eine weingeistige Auflösung der Karbolsäure basisch essigsaures Bleioxyd tröpfelt, so entsteht ein weifser Niederschlag, der sich bei jedesmaligem Umschütteln wieder auflöst, sobald man nur nicht zu viel Bleisalz hinzufügt. Läfst man nun von dieser Mischung den Weingeist freiwillig an der Luft verdunsten, so bleibt eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit, nebst wäfsriger essigsaurer Bleiauflösung zurück. Beide sind leicht von einander zu trennen. Die klare ölige Flüssigkeit ist als neutrales karbolsaures Bleioxyd zu betrachten, die sich wiederum in Weingeist klar auflöst. Dagegen aber durch Wasser in weifses basisches Salz und in wäfsrige Karbolsäure zerlegt wird, die nur sehr wenig Bleioxyd gelöst enthält.

Ein saures karbolsaures Bleioxyd erhält man durch Auflösen des basischen Salzes in wasserfreier Karbolsäure. Wendet man hiezu frisch gefälltes, noch nicht trocknes an, so tritt dieselbe Erscheinung ein, deren eben beim Kalk (S. 318) erwähnt worden. Die Karbolsäure bemächtigt sich des Bleisalzes, zerfliefst damit zu einem kla-

ren Syrup und das Wasser wird ausgeschieden. Bei Anwendung des getrockneten findet eine gleichförmige Auflösung statt. Dieselbe zersetzt sich nicht an der Luft, sondern trocknet zu einem glänzenden Firnifs ein. Wasser zerlegt sie in ein basisches Salz. Weingeist löst sie auf, und es bleibt nur dann ein Rückstand von basischem Salz, wenn nicht genug Karbolsäure zum Auflösen angewendet wurde.

Das *basisch karbolsaure Bleioxyd* wird dadurch erhalten, dafs man unter Umrühren basisch essigsaures Bleioxyd in wäfsrige Karbolsäure giefst, wobei man darauf zu sehen hat, dafs letztere im Ueberschufs bleibt. Der dem Chlorsilber ähnliche weifse Niederschlag trocknet, nach dem Auswaschen, zu einem weifsen Pulver ein. Bei 138° C. färbt es sich unter Zusammenbacken gelblich, und schmilzt endlich bei 200° C. zu einer grauschwarzen, dem Höllenstein ähnlichen, sehr glänzenden Masse zusammen. Hiebei entwickelt sich nur eine sehr geringe Menge Wasser. Erhitzt man noch stärker, so fängt das Salz an zu kochen, und entläfst anfangs farblose, das Lackmus nicht röthende Karbolsäure; bald darauf erscheint dieselbe im gelbgefärbten Zustande in Folge der Zersetzung eines kleinen Theils. Der Bleirückstand ist schwarz, und wird durch Glühen zu metallischem Blei und Bleioxyd.

Das bei 200° C. geschmolzene basisch karbolsaure Bleioxyd ergab folgendes Bestandtheilverhältnifs:

65,08	Bleioxyd
34,92	Karbolsäure
100,00	basisch karbolsaures Bleioxyd.

Auch die karbolsauren Bleisalse, selbst das basische, färben das Fichtenholz, unter den bekannten Umständen,

blau. Letzteres wird auf's Holz gestrichen und dann mit Salzsäure befeuchtet.

Folgende organische Stoffe scheinen mir in ihrem Verhalten zur Karbolsäure der Erwähnung werth.

Sublimirter Indig löst sich schon bei 100° C. in Karbolsäure. Eine etwas stärkere Hitze giebt eine stärkere hochblaue Auflösung. Diese färbt, auf Kattun gedruckt, denselben nicht intensiv genug, um practische Anwendung zu finden. Auch verbleicht die Farbe in einigen Tagen an der Luft und dem Taglicht. — Alkohol in den verschiedensten Verhältnissen mit der blauen Auflösung gemischt, giebt kein Purpurroth, sondern sie *bleibt blau.* Bei viel Alkohol fällt der Indig nieder. Die Mischung mit Aether ist anfangs schön blau, nach einigen Stunden entfärbt sie sich ebenfalls.

Kautschuck ist auch im Sieden unauflöslich und verändert sein Volum nicht.

Bernstein wird nur einem sehr geringen Theile nach gelöst.

Colophonium, kalt, vollständig.

Copal mit wenig Karbolsäure, zerfliefst bei 18° C. zu einem dicken fadenziehenden Firnifs, der sich mit geringem Rückstand vollkommen in mehr Karbolsäure auflöst. Auf Holz gestrichen verfliegt die Karbolsäure, und es bleibt ein glänzender Ueberzug, der aber erst nach sechs Monaten die Härte des Copallacks erlangt. Auch in *Weingeist* wird der Copal durch Vermittlung der Karbolsäure löslich; obiger fadenziehender Firnifs läfst sich durch Erwärmung mit warmen Weingeist vermischen, ohne dafs beim Erkalten Trübung etc. erfolgte. Ein solcher Firnifs trocknet schneller, ist aber doch nicht geeignet den wirklichen Copallack zu ersetzen, weil er lange weich bleibt.

Die folgenden Versuche, betreffend die Einwirkung der Karbolsäure auf Pflanzen und Thiere und deren Stoffe, wurden mit wäfsriger Karbolsäure in gesättigter Auflö-

sung von 3,26 Karbolsäure auf 100 Wasser angestellt. Der Kürze wegen nenne ich diese *Karbolwasser*.

Abgeschnittene Pflanzen in Karbolwasser gesetzt verwelken schnell. Begiefst man Senecio vulgaris mit demselben, so knicken nach 8 bis 10 Stunden alle Zweige in der Nähe ihrer Insertionspunkte ein und hängen herunter. Das Welkwerden der Blätter folgt erst später. — Bei andern krautartigen Pflanzen findet etwas Aehnliches statt.

Ein Tropfen Karbolwasser mit einem Pinsel in's Auge gebracht, erregt sehr heftigen Schmerz, der jedoch nur 2 bis 3 Stunden anhält und keine sichtbare Veränderung hinterläfst. Die reine Karbolsäure in's Auge zu bringen würde gefährlicher seyn.

Auf frisch geschnittene, so wie auf Blutegelwunden mit Charpie aufgelegt, erregt das Karbolwasser Schmerz und bewirkt eine Gerinnung des Bluts, aber der Blutung thut es nicht früher Einhalt, als es durch gewöhnliches kaltes Wasser auch geschieht.

Auf die unverletzte Haut des Menschen ist das Karbolwasser ohne besondere Wirkung. Dagegen wirkt es sehr heftig auf Blutegel und Fische.

Wirft man einen Blutegel in Karbolwasser, so färbt sich die Haut weifs und er krümmt sich etwas zusammen, legt sich auf den Rücken und stirbt in wenigen Minuten. Diefs alles geschieht unter *so geringen* konvulsivischen Bewegungen, wie sie mir nie bei den verschiedenartigsten Versuchen mit diesen Thieren in Bezug auf die Einwirkung giftiger Stoffe vorgekommen sind. Hiedurch unterscheidet sich die Karbolsäure sehr vom Leukol, das den Blutegel zu den heftigsten Bewegungen aufregt. Das Blut, welches der Egel meistens bei seinem Eintritt in's Karbolwasser gehen läfst, ändert seine rothe Farbe nicht, gerinnt aber sogleich und bleibt dem Egel an der Maulöffnung hängen. Nimmt man den Blutegel nach einigen Tagen aus dem Wasser heraus, so trocknet

er ohne zu faulen. Von Neuem in's Wasser gelegt, behält der Egel fast das Volumen bei, welches er im trocknen Zustande hatte, und weicht nicht auf, sondern bleibt fest und hart.

Schwache Leimauflösungen werden vom Karbolwasser nicht gefällt. In stärkeren erfolgen sogleich Trübungen, wie wenn man Benzoëharzauflösung in's Wasser giefst. Sie verschwinden wieder beim Umrühren, wenn noch Leim überschüssig ist; im entgegengesetzten Fall scheiden sich weifse Flocken ab. Verdünnt man ein solches trübes Gemisch mit Wasser, so kommt endlich ein Punkt, wo sich alles wieder klar auflöst. Diefs Verhalten unterscheidet die Karbolsäure vom eigentlichen Gerbstoff.

Legt man trocknen Leim in Karbolwasser, so quillt er nicht so auf wie in gewöhnlichem. Statt zu einer elastischen Gallerte zu werden, verwandelt er sich in eine weifse, zähe, klebrige Masse, die sich zu Brei zerrühren läfst. Dieser Brei löst sich weder warm noch kalt in wenig Wasser auf. Für sich erhitzt, schmilzt er unter Ausstofsen von Karbolsäuredämpfen, und gesteht beim Erkalten nicht zu einer Gallerte, sondern ist fadenziehend und trocknet endlich zu einer durchsichtigen Masse aus. Diese Masse läfst sich mit Wasser wieder zu einer sehr klebrigen Substanz erweichen, besitzt den höchst scharfen Geschmack der Karbolsäure, und zeigt auch mit Salpetersäure durch die rothbraune Reaction die Gegenwart der letzteren genugsam an. — Der Leim aus Hausenblase verhält sich eben so.

Eiweifs mit Karbolwasser in Berührung gebracht, gerinnt sogleich zu einer weifsen fadenartigen Masse. Sie löst sich, wie die Leimverbindung, in einem Ueberschufs an Eiweifs wieder auf. 1 Eiweifs mit 15 Wasser verdünnt, giebt einen weifsen käsigen Niederschlag, der zu einer durchsichtigen hornartigen Masse austrocknet und sich wieder in Wasser zu einer opalfarbenen biegsamen Masse erweichen läfst, Mit Salpetersäure befeuch-

tet tritt die rothbraune Reaction der Karbolsäure ein. Bei einer Verdünnung von 1 Eiweifs in 100 Wasser erfolgt noch eine bedeutende weifse Trübung, bei 150 Wasser aber nur noch ein schwaches Schillern der Flüssigkeit.

Milch wird durch Vermischen mit Karbolwasser nicht in Käse und Molken geschieden. Es sondern sich einige Flocken ab, aber die Flüssigkeit bleibt milchig. Diefs Verhalten stimmt mit dem zum Limburger Käse (siehe unten S. 327) überein, der nicht fest und hart, sondern schmierig im Karbolwasser wird.

Trotz der leimfällenden Eigenschaft der Karbolsäure wird Thierhaut doch nicht ordentlich gegerbt, wie auch schon daraus zu folgern ist, dafs der Leimniederschlag sich wieder in Wasser auflöst. Aber die Haut erleidet Veränderungen, deren nähere Beschreibung nicht ohne Interesse ist. Legt man eine durch Kalkmilch enthaarte und bereits im sauren Kleienwasser wieder entkalkte Hammelhaut in Karbolwasser, so wird die Haarseite vollkommen weifs. Nach dem Trocknen verschwindet diese Farbe wieder, indem die Haut hornartig und durchscheinend wird. Dabei zieht die Haut sich sehr zusammen, wiewohl nicht so stark wie eine andere, nicht in Karbolwasser gewesene. Durch Aufweichen in Wasser wird die Haut wieder eben so weich und schlüpfrig wie eine andere, *fault aber nicht*.

Ein nicht zubereitetes Hammelfell verhält sich anders, wenn man es längere Zeit in Karbolwasser legt. Es wird zwar auch nicht gegerbt, allein das Karbolwasser ertheilt ihm eine mehr lederartige Beschaffenheit, indem es sich sehr zusammenzieht, nach dem Trocknen undurchsichtig ist und einen weifsen Schnitt zeigt. Beim Wiedereinlegen in Wasser behält es seine Festigkeit und wird nicht schlüpfrig.

Hieraus scheint mir zu folgen, dafs durch das Kalken den Häuten ein Stoff (Eiweifsstoff?) entzogen wird,

was ihr verschiedenes Verhalten, verglichen mit dem der ungekalkten Häute bedingt.

Schweinsblasen erleiden im Karbolwasser keine andere Veränderung, als dafs sie sich weifs färben, und nach dem Trocknen etwas durchsichtiger und spröder sind als zuvor. Dennoch ist die Karbolsäure damit in Verbindung getreten, indem ein Tropfen Salpetersäure auf einer solchen Blase, die mehrere Tage an der Sonne gelegen, einen dunkel rothbraunen Fleck hervorbringt, da auf einer gewöhnlichen Blase nur ein gelber erscheint. Rohes, rothes Rindfleisch wird in Karbolwasser anfangs weifslich, darauf braun, ohne bei einem 14 wöchentlichen Darinliegen zu faulen. Das Fleisch wird beim Trocknen sehr hart, kocht sich nicht weich, und schmeckt scharf und brennend.

Die fäulnifswidrige Kraft hat das Karbolwasser bei allen bisher abgehandelten thierischen Stoffen bewährt. Noch deutlicher tritt sie aber bei solchen hervor, welche bereits in Fäulnifs übergegangen sind. Es wurde ein Stück Fleisch bei 20° C. mit Wasser übergossen und sich selbst überlassen bis es stank. Jetzt entfernte ich die röthlich gefärbte stinkende Flüssigkeit und übergofs das faule Fleisch mit Karbolwasser. *Auf der Stelle verschwand der faule Geruch*, und das vorher erweichte Fleisch zog sich zusammen und wurde hart. *Auch die vom Fleisch abgegossene Flüssigkeit verlor ihren Gestank beim Mischen mit Karbolwasser* unter Fällung eines rothen käsigen Niederschlags.

Zwei Weifsfische wurden mit wenig Wasser übergossen, so lange einer Wärme von 20° C. ausgesetzt, bis der bekannte, unerträgliche Geruch fauler Fische eingetreten war. Hierauf brachte ich den einen in Karbolwasser und den anderen in eine Auflösung von Chlorsoda (aus 2 Chlorkalk, 3 Glaubersalz und 40 Wasser bereitet). Der erstere verlor auf der Stelle den Gestank, ohne dafs ein anderer Nebengeruch zu bemerken war. Der

im Chlor befindliche Fisch wurde ebenfalls gestanklos; allein es trat ein *starker Thrangeruch* hervor. — Hieraus ist klar, dafs die Karbolsäure das Chlor in dieser Beziehung an Wirksamkeit übertrifft.

Sehr stinkiger Menschenkoth verliert auch seinen Gestank im Karbolwasser, und frischer geht, damit übergossen, nicht in Fäulnifs über.

Concentrirter Morgenharn wurde mit einem gleichen Volumen Karbolwasser gemischt, und nebst einer andern Portion desselben Harns einer Wärme von 20° C. ausgesetzt. Am sechsten Tage war der erstere noch völlig klar und durchsichtig, und roch wie frisch gelassener, indefs der nicht mit Karbolwasser gemischte Harn schon am zweiten Tage trübe war und den bekannten ammoniakalischen Geruch ausstiefs.

Limburger Käse von penetrantem Geruch acht Stunden in Karbolwasser gelegt, erweicht zu einer schmierigen Masse und verliert den früheren Geruch fast ganz. Auch nach dem Trocknen kommt dieser nicht wieder.

In allen diesen Fällen verbindet sich die Karbolsäure mit den Thierstoffen, namentlich mit dem in ihnen enthaltenen Leim und Eiweifs und den flüchtigen Basen. Aber auch mit Thierstoffen anderer Natur vereinigt sie sich. Legt man z. B. Wolle, welche mehrere Tage in Karbolwasser gelegen und darauf getrocknet worden, in Salpetersäure, so entsteht bald eine dunkle Rothbräunung um die Wolle herum, und die Wolle selbst färbt sich bei einem längeren Darinliegen gelber, als eine andere zum Gegenversuch gleichzeitig in der Säure befindliche Wolle, die früher eben so lange in gewöhnlichem Wasser gewesen war.

Wenn man Kork den Dämpfen von Karbolwasser aussetzt, wie es bei der Destillation aus Tubulatretorten mit Korkstöpsel der Fall ist, so wird derselbe sehr weich und schrumpft dann bei längerer Einwirkung unverhältnifsmäfsig zusammen.

Auch mit einem Stoff im Fichtenholz verbindet sich die Karbolsäure. Die bereits erwähnte blaue Färbung des mit Karbolwasser befeuchteten Holzes durch Salz- und Salpetersäure deutet schon darauf hin, besonders aber der Umstand, dafs ein mit Karbolwasser befeuchtet gewesenes Holz noch nach langer Zeit mit Säuren die eben erwähnte Reaction giebt. Da nun Thierstoffe durch die Karbolsäure so ausgezeichnet conservirt werden, so ist die Vermuthung wohl nicht ganz ohne Grund, dafs die Karbolsäure dem Verderben, Faulen und dem Trokkenmoder des Holzes vielleicht zu begegnen vermag. Höchst wahrscheinlich wird aber der sogenannte Schwamm im Holze dadurch zu tilgen seyn. Jedoch müssen Versuche entscheiden.

XXXIV. *Ueber einige Producte der Steinkohlen-Destillation;*

von F. F. Runge.

Dritte Fortsetzung.

Die Zweifel des Herrn Dr. Reichenbach, S. 497 bis 512 des Bandes XXXI dieser Annalen.

1) Vergleich zwischen Kreosot und Karbolsäure.

Eigenschwere.

Die Eigenschwere d. Kreosots ist bei 20° C. = 1,037 (S. 8) [1].

Die Eigenschwere der Karbolsäure ist bei 20° C. = 1,062.

Siedpunkt.

Das Kreosot siedet bei 203° C. (S. 9).

Die Karbolsäure siedet bei 197°,5 C.

1) Das Kreosot etc., von Dr. Reichenbach, Halle bei Anton, 1833.

Schwefel.

Kreosot färbt sich im Sieden mit Schwefel *grün* (S. 16).

Karbolsäure färbt sich im Sieden mit Schwefel *gelblich* vom aufgelösten Schwefel.

Kali.

Kreosot bildet mit Kali eine Verbindung von einer Dickflüssigkeit bis zum Fadenspinnen (S. 17).

Karbolsäure bildet mit Kali eine gleichförmige krystallinische, teigartige Masse.

Kalihydrat.

Das Kreosot geht mit Kalihydrat zwei Verbindungen ein: eine feste, krystallinische und eine in öliger Form (S. 24).

Die Karbolsäure verbindet sich mit dem Kalihydrat zu einer gleichförmigen, krystallinischen Masse.

Kalk.

Kreosot klumpt sich mit Kalk zu einer schmierigen weiſsen Verbindung zusammen (S. 28).

Karbolsäure bildet mit Kalk einen klaren farblosen Syrup.

Ammoniak.

Ammoniak und Luft röthen das Kreosot (S. 29).

Ammoniak und Luft röthen *nicht* die Karbolsäure.

Schwefelsäure.

Läſst man 1 Kreosot in 20 Schwefelsäure fallen, so tritt beim Umschütteln *schnell Schwärzung* ein und die Mischung wird *trübe* (S. 19).

Läſst man 1 Karbolsäure in 20 Schwefelsäure fallen, so tritt beim Umschütteln nur eine *höchst schwache Gelbung* ein und die Mischung wird *nicht trübe.*

Wasser.

Vom Kreosot nehmen 100 Wasser bei 20° C. 1,25 auf (S. 10).

Von der Karbolsäure nehmen 100 Wasser bei 20° C. 3,26 auf.

Schwefelsaures Eisenoxyd.

Das Kreosotwasser bildet mit schwefelsaurem Eisenoxyd eine *rothbraune* Färbung und *rothbraunen* Niederschlag (S. 13).

Das Karbolwasser bildet mit schwefelsaurem Eisenoxyd eine *Lila*färbung und *gelben* Niederschlag.

Basisch essigsaures Bleioxyd.

Bleiessig bringt in Kreosotwasser *keine Veränderung* hervor (S. 12).

Bleiessig bringt in Karbolwasser einen *weifsen käsigen Niederschlag* hervor.

Copal.

Kreosot löst Copal nur *zu einem kleinen* Antheil wirklich auf (S. 42).

Karbolsäure löst den Copal *vollständig* auf.

Indig.

Die blaue Auflösung des Indigs in Kreosot wird durch wenig Alkohol *purpurroth* (S. 41).

Die blaue Auflösung des Indigs in Karbolsäure wird durch wenig Alkohol *nicht* purpurroth, sondern bleibt blau.

Hausenblase.

Hausenblasenlösung wird vom Kreosotwasser *nicht* gefällt (S. 44).

Hausenblasenlösung wird vom Karbolwasser *weifs* gefällt.

Stinkendes Fleisch.

Stinkendes Fleisch behält in Kreosotwasser seinen *stinkend. Geruch ungeschwächt* (S. 45).

Stinkendes Fleisch *verliert* im Karbolwasser seinen stinkenden Geruch vollkommen.

Hiedurch glaube ich die bescheidenen Zweifel meines verehrten Freundes, des Hrn. Dr. Reichenbach (von S. 498 bis 505 Bd. XXXI dies. Annal.), *hinlänglich beseitigt* zu haben.

2) Vergleich zwischen Pittakall und Kyanol.

Da das Kyanol eine farblose *flüchtige Basis* ist, die die Säuren vollkommen neutralisirt (vergl. meine Abhandlung S. 513 Bd. XXXI dies. Ann.); das Pittakall dagegen ein *blaufärbendes Pigment*, so sind beide wohl nicht mit einander zu verwechseln.

Ein Anderes ist es jedoch mit dem Stoffe, woraus sich das Pittakall durch Sauerstöffung bildet. Dieser ist, wie es scheint, ein farbloses Oel, und kann, da das farblose Kyanol auch unter Umständen blaugefärbte Verbindungen bildet, *oberflächlich angesehen*, damit verwechselt werden. Ich stelle daher beide neben einander, und bezeichne jenen, zum Unterschiede von Pittakall, mit dem Namen Pittakallöl.

Vorkommen.

Das Pittakallöl kommt vorzugsweise im Holztheer vor.	Das Kyanol kommt vorzugsweise im Steinkohlentheer vor.

Basen.

Das Pittakallöl verbindet sich mit Basen.	Das Kyanol verbindet sich *nicht* mit Basen.

Baryt.

Baryt verwandelt das Pittakallöl in ein blaufärbendes Pigment.	Baryt verändert die Farbe des Kyanols nicht.

Säuren.

Das Pittakallöl sättigt *nicht* die Säuren.	Das Kyanol *sättigt die Säuren vollkommen.*

Chlor.

Das Pittakallöl wird durch Chlor *blau.*	Das Kyanol wird durch Chlor gelb.

Fichtenholz.

Das Pittakallöl färbt salzsaur. Fichtenholz *nicht gelb.*	Das Kyanol färbt salzsaures Fichtenholz *dunkelgelb.*

Da mir von dem Stoff, woraus sich das Pittakall bildet, nicht mehr bekannt ist, so kann ich den Vergleich nicht weiter führen; er wird jedoch wohl hinreichen, die bescheidenen Zweifel meines verehrten Freundes, des Hrn. Dr. Reichenbach (von S. 505 bis 507 Bd. XXXI dies. Ann.), zu beseitigen.

3) Vergleich zwischen Moder oder Humus- und Brunolsäure.

Der nach Berzelius dargestellte Moder löst sich nicht in Weingeist (Gmelin, II. Bd. 1829, S. 818).	Die Brunolsäure löst sich schon kalt im absoluten Alkohol (vergl. S. 78 Bd. XXXI dies. Ann.).

Hiedurch glaube ich die bescheidenen Zweifel meines verehrten Freundes, des Hrn. Dr. Reichenbach (von S. 508 Bd. XXXI dies. Ann.), beseitigt zu haben.

4) Reactionsgränze des Pyrrols.

Wenn man in einen Kolben, welcher 21 Pfund oder
160 000 Gran Wasser fassen kann,
1 Gran Oleum animale Dippelii,
wie es in den Apotheken zu haben ist, bringt, und ein mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholzspänchen in die Luft dieses Kolbens eintaucht, so wird es in *wenigen Secunden blutroth.* Füllt man nun den Kolben nach und nach mit salzsauren Holzspänen an, so erhalten alle die erwähnte Farbe. Da nun 2000 Gran feiner Hobelspäne, locker geschichtet, in einen solchen Kolben hineingehen, und 100 Gran derselben (nach Bd. XXXI S. 524 dieser Annalen) einem Flächenraum von zwei Quadratfuſs entsprechen, so giebt dieſs eine Rothfärbung von
40 Quadratfuſs Hobelspäne durch
1 Gran Dippelsches Oel.
Bedenkt man nun wie viel pyrrolhaltige Luft durch das Einbringen der Hobelspäne aus dem Kolben ausgetrieben wird, und erwägt man ferner, daſs Dippelsches Oel noch

lange nicht reines Pyrrol ist, so erscheint meine Behauptung (S. 67 Bd. XXXI dies. Ann.) dafs man $\frac{1}{2}$ milliontheil dieses Stoffes noch mittelst des salzsauren Fichtenholzes entdecken könne, *noch viel zu gering*, und ich bekenne meinen Irthum, indem ich statt dessen $\frac{1}{1.000.000}$ setze.

Hiedurch glaube ich nun auch *die* bescheidenen Zweifel, welche mein verehrter Freund, der Hr. Dr. Reichenbach, auf S. 508 Bd. XXXI dies. Ann. bis zu Ende ausgesprochen hat, hinlänglich beseitigt zu haben.

Oranienburg, d. 27. April 1834.

XXXV. *Untersuchungen des Hrn. Scheibler in Crefeld über die sogenannten Schläge, Schwebungen oder Stöfse; dargestellt von A. Röber,*

Lehrer der Mathematik, Physik und Chemie an der höheren Bürgerschule in Crefeld.

In Band XXIV Stück 3 dieser Annalen findet sich eine Abhandlung des Hrn. G. G. Hällström, worin derselbe seine Versuche über Combinationstöne und Stöfse, und eine Herleitung der Geschwindigkeit der Stöfse niederlegte. Sie war uns eine sehr erfreuliche Erscheinung, indem ein hiesiger Kaufmann, Hr. H. Scheibler, durch Aufsuchung einer genauen und sichern Stimmmethode zu gleichen Arbeiten geführt war, und dabei zum Theil dieselben Resultate, wie Hr. Hällström, zum Theil aber andere erhalten hatte.

Hr. Prof. Muncke, den Hr. Scheibler im verflossenen Herbst mit diesen Arbeiten bekannt machte, und der in mehreren Briefen sein lebhaftes Interesse über diese Leistungen aussprach, wollte eine kurze Notiz von denselben in diesem Journal geben [1]); auch hat Hr. Schnyder aus Wartensee in der Frankfurter Oberpostamts-

1) Was auch bereits geschehen ist. S. Annal. Bd. XXIX S. 390. *P.*

Zeitung vom 29. Sept. 1832 eine Anzeige der Art einrücken lassen.

Seitdem hat in einem der letzten Hefte dieser Annalen Hr. Professor W. Weber dazu aufgefordert, den eigentlichen physikalischen Erklärungsgrund des aus den Messungen des Hrn. Hällström hervorgehenden Gesetzes der Geschwindigkeit der Stöfse aufzusuchen.

Da nun aber diefs von Hrn. Hällström aufgefundene Gesetz nicht mit demjenigen übereinstimmt, welches aus den sehr sorgfältig angestellten und oftmals wiederholten Messungen des Hrn. Scheibler hervorgeht, und wir dazu im Besitze einer einfachen, rein physikalischen Herleitung dieses letzteren Gesetzes aus der Natur der Stöfse zu seyn glauben, so möchte eine ausführlichere Darstellung der hauptsächlichen Arbeiten des Hrn. Scheibler und der dabei gewonnenen Resultate nicht länger unterbleiben dürfen. Ich habe eine solche Mittheilung um so lieber übernommen, weil sie mir Gelegenheit giebt, ein bedeutendes Verdienst zur öffentlichen Anerkennung zu bringen, weshalb ich denn auch der in der Zeit stattgefundenen allmäligen Entwicklung folgen werde.

Hr. Scheibler beschäftigte sich vor ungefähr 20 Jahren mit der Vervollkommnung der Maultrommeln, und empfand beim Stimmen der äufserst feinen und zarten Töne dieses Instruments nach dem Monochord, wie unvollkommen das menschliche Ohr selbst in der Stimmung nach dem reinen Einklang sey. Da machte er die Bemerkung, dafs die Geschwindigkeit der Stöfse [1]), welche von zwei, um wenige Vibrationen in der Secunde von

1) Hr. Scheibler, dem wir hierin folgen wollen, hat zur Bezeichnung derjenigen Empfindung, welche von zwei nahe liegenden Tönen beim Zusammenklingen hervorgebracht wird, das Wort Stofs gewählt, und es scheint uns diese Benennung unter den bisher gebräuchlichen, mindestens für den Fall, dafs die Töne durch Gabeln erzeugt werden, und um mehr als vier Vibrationen in der Seconde verschieden sind, die passendste zu seyn.

einander verschiedenen Tönen hervorgebracht werden, mit der Verschiedenheit der Töne stetig zunimmt. Diese Bemerkung brachte ihn auf den Gedanken, die Stöfse zur Stimmung der Töne zu benutzen, und somit das Bestimmen der Höhe der Töne auf die Bestimmung der Geschwindigkeit der Stöfse zurückzuführen.

Zu dem Zwecke ermittelte er durch öftere Versuche auf dem Monochord zwei Stellen in der Nähe der Stelle für das ā, deren zugehörige Saitenlängen bei sehr sorgfältiger Stimmung des Monochords mit der ā-Gabel vier Stöfse in der Secunde machten. Vermittelst dieser beiden Stellen, die er Nebenstellen nannte, war er in den Stand gesetzt, die Monochordsaite mit weit gröfserer Sicherheit und Leichtigkeit, als nach dem unbestimmten Urtheile des Gehörs dadurch zu stimmen, dafs er der Saite eine Spannung gab, bei welcher die, durch jene Stellen abgegränzten Saitenlängen mit der ā-Gabel genau vier Stöfse in einer Secunde machten. Durch dieselbe Methode konnte er das ā des genau gestimmten Monochords auch auf andere Instrumente übertragen; wollte er aber noch andere Töne nach dem Monochord mit derselben Sicherheit stimmen, so mufsten vorher zu diesen die entsprechenden Nebenstellen aufgesucht werden.

Einer solchen Aufsuchung stellten sich indefs ungleich mehr Schwierigkeiten entgegen, als der Aufsuchung der Nebenstellen des ā, bis Hr. Scheibler durch Entdekkung des Gesetzes, dafs sich die Stöfse zweier Töne, wie der Unterschied ihrer Vibrationen verhalten, dahin gelangte, jene Nebenstellen aus den bekannten Nebenstellen des ā durch Rechnung zu bestimmen. Die Proportionalität der Stöfse und des Unterschiedes ihrer Vibrationen ergab sich auf folgende Weise:

v' v r u u' t q s p

Wenn pq die Saitenlänge für ā ist, und s und t

die Nebenstellen sind, und die Saite so gespannt wird, dafs pq genau ā giebt, so macht der Ton von ps und von pt mit ā in der Secunde vier Stöfse. Giebt nun pr genau den Ton eines anderen Instrumentes, und macht man $pq:pr=ps:pu=pt:pv$, so findet man, dafs sich jedesmal die Zahl der Stöfse [1]), welche der Ton von pu oder von pv mit dem Ton des Instruments erzeugt, zu 4 verhält, wie $pq:pr$. Das Verhältnifs von $pq:pr$ ist aber auch das Verhältnifs des Unterschieds der Vibrationen von pu und pr zum Unterschied der Vibrationen von ps und pq, so wie des Unterschiedes der Vibrationen von pr und pv zum Unterschied der Vibrationen von pq und pt, wie sich aus den Proportionen:

Vibr. von pr : Vibr. von $pq = pq:pr$
Vibr. von pu : Vibr. von $ps = ps:pu$
Vibr. von pv : Vibr. von $pt = pt:pv$

und

$pq:pr=ps:pu=pt:pv$ ergiebt.

Mithin mufs sich die Zahl der Stöfse wie der Unterschied der Vibrationen verhalten.

Nach der Entdeckung dieses Gesetzes unterlag die Bestimmung der Nebenstellen irgend einer Stelle keiner weiteren Schwierigkeit. Sind nämlich u' und v' die Nebenstellen für r, d. h. macht der Ton von pr mit dem Ton von pu' und mit dem Ton von pv' vier Stöfse, so ist, da sich allgemein die Zahl der Stöfse wie der Unterschied der Vibrationen verhält, wegen gleicher Zahl der Stöfse, der Unterschied der Vibrationen der Saiten pr und pu', auch pr und pv' gleich dem Unterschied der Vibrationen von pq und ps, so wie von pq und pt. Setzt man diesen Unterschied gleich φ, die Vibrationen von $pq=\alpha$, $\frac{pr}{pq}=m$, so ist die Zahl der Vibratio-

(1 Die Zahl der Stöfse und der Vibrationen soll sich, wenn keine andere Zeit angegeben ist, immer auf eine Secunde beziehen.

nen von $ps=\alpha+\varphi$, von $pt=\alpha-\varphi$, von $pr=\frac{\alpha}{m}$, von $pu'=\frac{\alpha}{m}+\varphi$, von $pv'=\frac{\alpha}{m}-\varphi$; und man erhält zur Bestimmung von rv' und von ru' durch die bekannten Gröſsen pq, qs, qt, m folgende Proportionen:

$$v'p:rp=\frac{\alpha}{m}:\frac{\alpha}{m}-\varphi$$

$$tp:qp=\alpha:\alpha-\varphi$$

$$u'p:rp=\frac{\alpha}{m}:\frac{\alpha}{m}+\varphi$$

$$sp:qp=\alpha:\alpha+\varphi.$$

Aus den beiden ersten Proportionen leitet man den Werth von rv' aus den beiden letzten den Werth von ru' ab.

Wir wollen dieſs für rv' ausführen.

Da $$v'p:rp=\frac{\alpha}{m}:\frac{\alpha}{m}-\varphi,$$

so ist $$v'p-rp:rp=\frac{\alpha}{m}-\Big(\frac{\alpha}{m}-\varphi:\frac{\alpha}{m}-\varphi,$$

oder $$\left\{\begin{array}{l} v'r:rp=\varphi:\frac{\alpha}{m}-\varphi \\ v'r:m.pq=\varphi:\frac{\alpha}{m}-\varphi \end{array}\right. \qquad \text{(I)}$$

Da $$tp:qp=\alpha:\alpha-\varphi,$$

so ist $$tq-qp:qp=\alpha-(\alpha-\varphi):\alpha-\varphi$$

oder $$tq:qp=\varphi:\alpha-\varphi,$$

und ferner $$\left\{\begin{array}{l} (m-1)tq:qp=(m-1)\varphi:\alpha-\varphi \\ (m\text{-}1)tq:qp\text{-}(m\text{-}1)tq=(m\text{-}1)\varphi:\alpha\text{-}m.\varphi \\ tq:\frac{qp-(m-1)tq}{m}=\varphi:\frac{\alpha}{m}-\varphi \end{array}\right. \qquad \text{(II)}$$

Aus I und II folgt:

$$v'r:m.pq=tq:\frac{qp-(m-1)tq}{m};$$

woraus sich ergiebt:

$$v'r = m^2 tq \cdot \frac{pq}{pq-(m-1)tq}.$$

Für $u'r$ findet man auf dieselbe Weise:

$$u'r = m^2 ts \cdot \frac{pq}{pq+(m-1)tq}.$$

Hr. **Scheibler** berechnete diese Nebenstellen für alle Töne der temperirten chromatischen Tonleiter von *a* bis ā, in welcher die Vibrationen eines Tones sich zu den Vibrationen des nächst höheren, wie $1:\sqrt[12]{2}$ verhalten, und verzeichnete sie mit gröfster Genauigkeit nebst den Stellen für die Töne selbst auf seinem Monochord.

Als auf solche Weise die Scale des Monochords eingerichtet war, versuchte er nach den Nebenstellen 12 Gabeln auf die Höhe der Töne der chromatischen Tonleiter zu stimmen. Da aber eine solche Stimmung längere Zeit erforderte, und die strahlende Wärme des Arbeitenden einen ungleich gröfseren Einflufs auf den Ton der dünnen Saite, als auf die Gabeln ausübt, wodurch die Stöfse der letzteren mit den durch die Nebenstellen abgegränzten Seitenlängen nach wenig Minuten schon bedeutend von der ursprünglichen Zahl abwichen, so konnte eine solche Arbeit nicht mit einiger Genauigkeit ausgeführt werden, bis jener Einflufs beseitigt war. Hr. **Sch.** suchte diefs durch übergelegte verschiebbare hölzerne Leisten zu bewirken, die etwa einen Zoll der Saite zum Verrücken des Schiebers und zum Anschlagen blofs liefsen; auch versah er die Gabeln, um eine Erwärmung durch die Berührung der Hand zu verhüten, mit hölzernen Heften, und als sich noch immer der Ton der Saite gegen den der Gabeln sehr veränderlich zeigte, ging er dazu über, Hülfsgabeln anzuwenden, ihre Stöfse mit den Tönen der chromatischen Tonleiter, wie das Monochord sie gab, nach einem verschiebbaren Pendel zu messen, und nach diesen Hülfsgabeln die zu stimmenden Gabeln so zu feilen, dafs sie mit ihnen dieselbe Zahl der Stöfse machten.

Er gebrauchte zu jedem Tone nur eine Hülfsgabel, die er, weil man nach tieferen Tönen besser als nach höheren stimmen kann, ungefähr vier Stöſse tiefer als die zu stimmenden Töne nahm. Nach dem Stimmen der Gabeln der Tonleiter wurden die Hülfsgabeln genau auf vier Stöſse tiefer als jene gebracht, und konnten dann mit noch weit gröſserer Sicherheit und Bequemlichkeit, als die Nebenstellen des Monochords, zum Stimmen der Töne zwischen a und ā auf jedem Instrument benutzt werden. Die Gabeln der Tonleiter wurden die Hauptgabeln, so wie die Monochordstellen für dieselben Töne Hauptstellen genannt, die Hülfsgabeln nannte er, analog den entsprechenden Stellen des Monochords, Nebengabeln.

Wäre nun das Monochord ein zuverlässiges Instrument gewesen, so daſs die einzelnen, höchst sorgfältig abgemessenen Längen der Saite die verlangten Töne immer ganz genau gegeben hätten, so hätte Hr. Sch. vermittelst der Nebenstellen des Monochords, und noch mehr vermittelst der Nebengabeln, die Töne der Tonleiter mit einer Genauigkeit stimmen können, von der man bisher kaum eine Ahnung hatte.

Vergleicht man nämlich die Geschwindigkeit der Stöſse nur 30 Secunden lang mit dem Gange einer Terzienuhr oder eines Secundenpendels, und fängt von dem Zeitpunkte an zu beobachten, wo ein Stoſs nahe zusammentrifft mit dem Anfange einer Secunde, so kann man es mindestens bemerken, wenn während der 30 Secunden die Geschwindigkeit der Stöſse, deren nach dieser Stimmmethode vier auf eine Secunde kommen sollen, um die halbe Zeitdauer von einem Stoſs bis zum andern zu groſs oder zu gering ist. Die Anzahl der Stöſse ist aber, wie wir später darthun werden, gleich der halben Differenz der Vibrationen der erzeugenden Töne, woraus folgt, daſs sich durch jene Messung der Stöſse mindestens eine Abweichung von einer Vibration in 30 Secunden von der

richtigen Höhe eines Tons erkennen lasse, oder $\frac{1}{30}$ Vibration in einer Secunde.

Hr. Prof. W. Weber giebt an, dafs man durch das musikalische Gehör 0,005 und durch die Stöfse 0,001 von der Höhe eines Tones unterscheiden könne; nehmen wir einen mittleren Ton von 500 Vibr. in einer, also von 15000 Vibr. in 30 Secunden, so giebt jenes Verfahren noch mindestens $\frac{1}{15000}$ der Tonhöhe an, und selbst diese geringe Abweichung erscheint noch bedeutend gegen diejenige, welche Hr. Sch. wirklich darzuthun im Stande ist. Hr. Sch. mifst die verschiedenen Geschwindigkeiten der Stöfse durch ein verschiebbares Pendel, dessen Scale er selbst mit der ihm eigenthümlichen Genauigkeit aufsuchte und verzeichnete, indem er beobachtete, wie viel Pendelschläge in der Minute geschehen müssen, wenn auf jeden Pendelschlag 3 oder 4 oder 6 Stöfse kommen sollen. Die Zahl der Pendelschläge ist dann die 20- oder 15- oder 10fache Zahl der Stöfse in der Secunde; denn wenn die Zahl der Pendelschläge n ist, so ist die Zahl der Stöfse in der Minute $3n$, oder $4n$ oder $6n$, also in der Secunde $\frac{3n}{60}=\frac{n}{20}$ oder $\frac{4n}{60}=\frac{n}{15}$ oder $\frac{6n}{60}=\frac{n}{10}$.

Diese Zahl der Pendelschläge bestimmt nun Herr Sch. mit Sicherheit bis auf 0,1 Pendelschlag, wodurch also die Zahl der Stöfse, je nachdem 3 oder 4 oder 6 Stöfse auf einen Pendelschlag kommen, bis $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{150}$ oder $\frac{1}{100}$ Stofs in der Secunde gefunden wird. Natürlich wurde bei solchen Mitteln zur scharfen Bestimmung der Tonhöhe die Unvollkommenheit des Monochords erst recht fühlbar. Eine Gabel, die nach dem einen Monochord zu tief war, erschien nach dem andern zu hoch, und selbst auf dem nämlichen Monochord zeigte sich der Ton sehr schwankend.

Durch solche Mängel veranlafst, liefs er ein neues Monochord von grofser Festigkeit bauen, gab ihm einen Ort, von dem es nicht mehr versetzt wurde, ebnete die

der Saite zugekehrte Fläche, so wie die Saitenflächen möglichst genau, damit die horizontale Saite durch den Schieber weder in verticaler noch in horizontaler Richtung aus der richtigen Lage gebracht wurde, bediente sich eines Schiebers, der die Saite in einer Röhre aufnahm, die durch Druck eines Gewichtes zugeklemmt wurde, verzeichnete mit äufserster Sorgfalt die Scale durch Punkte, die nur vermittelst einer Lupe sichtbar waren, indem die Unbestimmtheit eines Punktes, der durch's blofse Auge gesehen werden konnte, schon deutlichen Einflufs auf die Geschwindigkeit der Stöfse hatte, und vermied auch hier den Einflufs der strahlenden Wärme des Experimentirenden durch verschiebbare hölzerne Vorrichtungen. — Auch die Behandlung der Gabeln wurde verbessert. Um den Ton zu verstärken und ihm längere Dauer zu geben, bekam jede Gabel unter dem hölzernen Heft eine Schraube, die in eine messingene Mutter eines 6 Zoll langen Stabes pafste, mit welchem sie beim Gebrauch in einen Resonanzboden fest eingesteckt, nicht mit der Hand gehalten wurde. Eine solche Gabel mit ihrem Stabe hatte die in Fig. 19 Taf. III (des vorhergehenden Bandes) abgebildete Gestalt. Die Temperatur der Gabeln wurde möglichst constant erhalten durch Hineinstecken derselben in trocknen, öfters umgeschüttelten Sand, und das Anschlagen durch ein, mit einem wollenen Wulst versehenes Stäbchen bewirkt.

So verbessert, entsprachen die Instrumente nun wohl hinreichend den Forderungen, welche in musikalischer Hinsicht an eine Stimmung der Töne gemacht werden konnten, und Hr. Scheibler hätte sich durch die Erreichung des Zweckes, das unbestimmte Urtheil des musikalischen Gehörs zu verbannen, und statt dessen die strengen Mittel der Zeitrechnung als Richter einzusetzen, schon allein ein wesentliches Verdienst erworben. Indefs mochte er die Aufgabe, die er sich selbst gestellt, so lange nicht als vollkommen gelöst ansehen, bis er seine

Methode von den mechanischen Hindernissen so weit befreit hatte, daſs die Tonhöhe seiner Gabeln gleichsam mathematisch erweislich war. Er war so weit gelangt, daſs er die früher oft bezweifelte Möglichkeit eines solchen Erweises endlich vor sich sah, und wollte sein Ziel selbst erreichen. So gelangte er, bei Fortsetzung seiner Arbeiten, allmälig zu Resultaten, Entdeckungen und Aufklärungen, welche für die theoretische Physik wohl nicht minder wichtig sind, als jene Stimm-Methode es für die ausübenden Musiker ist.

Wie schon früher angegeben, hatte sich ihm mit Sicherheit die Proportionalität der Stöſse und der Differenz der Vibrationen herausgestellt [1]), hieran knüpfte sich zunächst die Frage nach dem Verhältniſs der Stöſse zur Zahl der Vibrationen.

Zur Beantwortung dieser Frage scheint es freilich nöthig, den Unterschied der Vibrationen zweier Töne ganz genau zu bestimmen, und diesen dann mit der Zahl der Stöſse zu vergleichen; allein schon bei oberflächlicher theoretischer Betrachtung sieht man gleich, daſs die Zahl des Unterschiedes keine andere als die einfache oder doppelte Zahl der Stöſse seyn kann, und daſs somit die bisher angegebenen Werthe des ā hinreichend genau sind, um sie zu einer sichern Entscheidung zu benutzen.

Zu dieser Untersuchung wurden zuerst die Nebenstellen des ā benutzt.

Hr. Sch. hatte auf seinem Monochord die Saitenlänge für das ā in 2000 Theile getheilt, und die tiefere Nebenstelle desselben 18,2 dieser Theile weiter vom Anfang der Saite entfernt gefunden. Demnach verhielten sich die Vibrationen des ā zu denen des Tons der Ne-

1) Diese Proportionalität ergab sich, als Hr. Sch. mehrere Gabeln besaſs, auch einfach dadurch, daſs von drei Gabeln, die um wenige Vibrationen von einander verschieden sind, die Zahl der Stöſse der tiefsten und der höchsten gleich ist der Summe der Stöſse jeder dieser beiden Gabeln mit der mittleren.

benstelle, wie 2018,2 : 2000, und zum Unterschied der Vibrationen beider Töne, wie 2018,2 : 18,2. Nimmt man nun, den von **Euler** und **Chladni** angegebenen Werthen gemäfs, das ā zu 850 bis 900 Vibrationen an, so erhält man nach den Proportionen:

$$2018{,}2 : 18{,}2 = 850 : x$$
$$2018{,}2 : 18{,}2 = 900 : x$$

7,6 bis 8,1 Vibrationen für den Unterschied jener Töne, die genau vier Stöfse erzeugen; woraus folgt, dafs die Zahl des Unterschiedes der Vibrationen keine andere, als die zwiefache Zahl der Stöfse seyn kann [1]).

1) Hr. **Sch.** unternahm später selbst einige directe Versuche zur Ermittlung eines solchen angeführten Werthes für ā. Er klemmte eine Stahlfeder von ungefär $\frac{3}{4}$ Zoll Breite mit dem einen Ende so in einen Schraubstock, dafs ein Stück derselben von ungefähr einem Fufs Länge in Schwingung gesetzt werden konnte. Die Zahl dieser Schwingungen fand er $=204$ in der Minute. Darauf setzte er genau $\frac{3}{4}$ dieses freien Stücks wieder auf die vorige Weise in Schwingung, um zu prüfen, ob auf diese Feder das Gesetz anwendbar sey, dafs sich die Schwingungen der Stäbe bei gleicher Dicke umgekehrt wie die Quadrate der Längen verhalten. Die $\frac{3}{4}$ des Stücks gaben 362 Schwingungen; und nach dem genannten Gesetz mufsten $\frac{16}{9} \times 204 = 362\frac{2}{3}$ Schwingungen erfolgen. Da diese beiden Zahlen ziemlich mit einander stimmten, schnitt er genau $\frac{1}{16}$ des ganzen Stückes ab, und untersuchte, indem er dasselbe mit dem äufsersten Ende in den Schraubstock spannte, den Ton desselben, und fand ihn gleich seinem Neben-ā. Dieses Neben-ā, welches 8 Vibr. tiefer als ā ist, hat aber, wie wir später sehen werden, 870,666 Vibr. in der Sec. und das $\frac{1}{16}$ des ganzen Stücks mufste nach dem Gesetz für die Schwingungen der Stäbe $256 \times 204 = 52225$ Vibrationen in der Minute, mithin 870,374 Vibrationen in der Secunde geben, wodurch also der oben angegebene ungefähre Werth für ā erwiesen war.

Noch eine andere Stahlfeder gab 184 Vibrationen in der Minute, wornach $\frac{1}{16}$ derselben $256 \times 184 = 47104$ Schwingungen in der Minute oder 785,066 Schwingungen in der Secunde machen mufste. Dieses $\frac{1}{16}$ gab den Ton $\bar{g}$. Nimmt man aber ā nach den später anzuführenden Messungen des Hrn. **Sch.** zu 878,666 Vibrationen an, so hat $\bar{g}$ 782,803 Vibrationen in der Secunde, welche mit den 785,666 hinreichend übereinstimmen, um die obige Annahme des Werthes für ā zu rechtfertigen.

Nach der sicheren Ermittlung dieses Verhältnisses durch den ungefähren Werth des ā wurde Hr. Sch. auf demselben Wege wieder zurück zur genaueren Bestimmung der Vibrationen seines ā geführt. Da nämlich ā und der Ton der tieferen Nebenstelle vier Stöfse mit einander machten, so mufste der Unterschied ihrer Vibrationen gleich 8 seyn, und dann gab die Proportion:

$$18{,}2:2018{,}2=8:x$$

das ā zu 887,12 Vibrationen an. Einige Unsicherheit hatte dieses Verfahren zur Bestimmung der Vibrationen des ā allerdings, indem ein geringer Fehler in der Annahme des Unterschieds der beiden Saitenlängen schon einen merklichen Einflufs auf das Resultat hatte; indessen mochte dasselbe doch wohl an Genauigkeit die Methode der Berechnung der Vibrationen einer Saite aus den zählbaren Vibrationen einer längeren von gleicher Dichtigkeit nach dem umgekehrten Verhältnifs der Länge, und noch viel mehr den Gebrauch der Syrene überbieten.

Um daher die Vibrationen des ā mit gröfserer Genauigkeit zu bestimmen, und zugleich das aufgefundene Verhältnifs der Zahl der Stöfse zur Zahl des Unterschiedes der Vibrationen auf mehrfache Weise zu prüfen, unternahm es Hr. Sch., die Stöfse mehrerer Töne von gröfseren Unterschieden zu messen. Er bereitete sich zu diesem Behuf Zwischengabeln, die mit den schon vorhandenen Nebengabeln von a aufwärts bis zu verschiedenen Tönen der Tonleiter eine Reihe bildeten, in welcher die Stöfse jeder Gabel mit den ihr zunächst stehenden gemessen werden konnten. Da in dieser Reihe nicht jede Gabel von der nächsten gerade um vier Stöfse entfernt seyn konnte, so kam nun besonders das verschiebbare Pendel in Gebrauch. Die zweifache Summe der einzelnen Resultate einer Messung von ā bis zu einem tieferen Ton mufste dann den Unterschied der Vibrationen liefern, und den Werth von ā erhielt man durch Multi-

plication des Unterschiedes mit dem bekannten Quotienten desselben in die Vibrationen des ā.

Der gefundene Werth für ā wich nun wohl immer wenig von 880 Vibrationen ab, wodurch hinlänglich die Richtigkeit jenes Verhältnisses bestätigt wurde, indefs waren die verschiedenen Zahlen, da sie oft um 6 Vibrationen differirten, zu wenig übereinstimmend, um der Hoffnung Raum zu lassen, auf diesem Wege jemals zu einem genügenden Resultate zu gelangen. Offenbar lag die Ursache dieser Verschiedenheit der Resultate in der Unvollkommenheit des Monochords, und doch schien dasselbe unentbehrlich zur Bestimmung des Verhältnisses der Töne, zwischen denen man die Stöfse messen wollte.

Glücklicherweise hatte Hr. Scheibler entdeckt, dafs die Nebengabel zu einem Tone mit dem um eine Octave tiefern Tone ebenfalls vier Stöfse machte, und hatte somit ein Mittel in Händen, die Gränzen einer Octave ohne Hülfe des Monochords mit der Genauigkeit zu bestimmen, mit der er es verstand, die Geschwindigkeit der Stöfse zu messen.

Da verliefs er denn das Monochord, versicherte sich durch obengenanntes Mittel genau der Gränzen der Octave von a bis ā, und fügte zu seinen Gabeln noch so viel Zwischengabeln hinzu, dafs sie eine Reihe von a bis ā bildeten, in welcher die Stöfse jeder zwei zunächst stehenden Gabeln direct gemessen werden konnten. Diese Messung erfordert indefs einige Vorsicht wegen des Einflusses der Temperatur auf die Höhe des Tones. Will man durch die Aufnahme der ganzen Octave zugleich die Höhe der einzelnen Gabeln erfahren, so ist durchaus eine gleiche Temperatur derselben erforderlich, welche zugleich die Temperatur der umgebenden Luft seyn mufs. Ist eine Gabel durch Feilen oder durch Berührung mit der Hand nur in etwas erwärmt worden, so mufs sie mehrere Tage ruhig liegen, ehe sie ihren normalen Zu-

stand wieder erlangt. Durch Hineinstecken derselben in Quecksilber kann man sie zwar in kurzer Zeit wieder auf die gewöhnliche Temperatur bringen, doch darf man dieses Mittel nicht zur Erhaltung der relativ gleichen Temperatur der Gabeln anwenden, weil sie bei längerem Stehen in dem Quecksilber (wahrscheinlich durch galvanischen Einfluſs) immer etwas oxydirt werden, und dann beim Abputzen des Rostes die Höhe des Tons verändern. Hr. Scheibler hat es am besten gefunden, die Gabeln gut zu poliren, und sie dann in ein trocknes Zimmer, dessen Temperatur etwas beständig ist, hinter kleine Vorhänge hinzulegen. Ist auf diese Weise dafür gesorgt, daſs die Gabeln relativ immer dieselbe Temperatur haben, so ist der Unterschied der Vibrationen zweier Gabeln bei wenig verschiedenen Temperaturen des Zimmers fast immer derselbe, und bleibt auch relativ constant, wenn sie beim Messen ihrer Stöſse, nicht mehr geschützt durch den Vorhang, der strahlenden Wärme des Messenden ausgesetzt werden; doch darf dann nicht an demselben Tage eine von diesen etwas erwärmten Gabeln mit einer dritten zu einer neuen Messung zusammengestellt werden.

Hr. Sch. maſs darum an einem Tage die Stöſse der Hauptgabeln mit den nächst höhern Zwischengabeln, am zweiten Tage die Stöſse der ersten Zwischengabel mit der zweiten Zwischengabel u. s. f., bis er alle einfachen Entfernungen der ganzen Octave gemessen hatte. Die Summe dieser Entfernungen gab nun die Entfernung des a von dem ā in Stöſsen, deren doppelte Zahl dem Unterschiede beider Töne, mithin dem Werthe des a gleich seyn muſste, nach einem Verhältniſs der Stöſse zu dem Unterschiede der Vibrationen. Hiernach ergab sich das a zu 439.33 . . . . . Vibrationen. Durch diese Ermittlung der Vibrationen des a, oder, wenn man lieber will, durch die Aufsuchnng der Entfernung der Töne a und ā in Stöſsen wurde nun auch Hr. Sch. dem endlichen Ziele seiner anfänglichen Bestrebungen entgegengeführt.

Denn er hatte nur noch die Vibrationen des a oder die Entfernung der Töne a und ā nacheinander mit $\sqrt[12]{2}$, $\sqrt[12]{2^2}$, $\sqrt[12]{2^3}$ ..... zu multipliciren, und den erhaltenen Producten gemäfs die Entfernungen von a bis zu den Tönen ais, h, c̄ ..... auf mehreren Gabeln zu vertheilen, um eine Scale zu erhalten, worin die einzelnen Töne mit aller Bestimmtheit, welche die Anwendung der Mittel zur Zeitmessung zuliefs, vollkommen erweislich waren.

Nachdem Hr. Sch. auf diese Weise die Höhe seiner Hauptgabeln, so wie die Höhe der Nebengabeln corrigirt hatte, unternahm er noch mehrere Messungen der ganzen Octave, und hatte die Freude, die abweichendsten Resultate nur um 0,253 Vibrationen für das ā in der Secunde verschieden zu finden. Die einzelnen Resultate einer der letzten Messungen waren folgende:

Hauptgabeln.	Zwischengabeln.	Zahl der Pendelschläge, wenn auf jeden vier Stöfse kommen.	Hauptgabeln	Zwischengabeln.	Zahl der Pendelschläge, wenn auf jeden vier Stöfse kommen.
a			d		60,0
	1	68,1		1	67,0
	2	67,7		2	67,7
ais		60,0		3	66,7
	1	73,6	dis		60,0
	2	74,0		1	72,4
h		60,0		2	72,4
	1	79,9		3	72,5
	2	79,6	e		60,0
c		60,0		1	77,9
	1	58,1		2	79,0
	2	57,1		3	76,1
	3	58,0	f		60,0
cis		60,0		1	62,6
	1	62,1		2	62,4
	2	61,9		3	63,2
	3	62,3		4	62,5

Hauptgabeln.	Zwischengabeln.	Zahl der Pendelschläge, wenn auf jeden vier Stöfse kommen.	Hauptgabeln.	Zwischengabeln.	Zahl der Pendelschläge, wenn auf jeden vier Stöfse kommen.
fis		60,6	gis		60,0
	1	67,4		1	77,9
	2	67,6		2	78,0
	3	66,7		3	76,4
	4	67,2		4	77,6
g		60,0	ā		60,0
	1	72,4			
	2	73,4			
	3	72,8			
	4	72,2			

Addirt man diese Zahlen der Pendelschläge, und dividirt die Summe durch 15, so erhält man die Zahl der Stöfse zwischen a und ā, welche, mit 2 multiplicirt, um den Unterschied der Vibrationen von a und ā, und somit den Werth von a zu erhalten, $\frac{3295}{15} \times 2 = 439,33\ldots$ giebt.

Diesen Werth für a zu Grunde gelegt, ergeben sich aus der Messung folgende Werthe der Hauptgabeln, die wir mit den Werthen, welche sie nach der richtigen Temperatur haben müfsten, zusammenstellen wollen:

	Ergebnifs der Messung.	Nach dem Verhältnifs 1 : $\sqrt[12]{2}$ berechnet.	Unterschied.
a	439,333	439,333	
ais	465,440	465,457	+0,017
h	493,120	493,135	0,015
c	522,387	522,458	0,071
cis	553,480	553,525	0,045
d	686,320	586,440	0,120
dis	621,170	621,311	0,141
e	658,146	658,256	0,110
f	697,210	697,398	0,188
fis	738,720	738,868	0,148
g	782,570	782,803	0,233
gis	829,346	829,351	0,005
ā	878,666	878,666	

Von der richtigen Höhe weicht am meisten das g ab; bedenkt man indefs, dafs dieser geringe Fehler von 0,233 Vibrationen erst in einer durch 39 Messungen bestimmten Höhe erscheint, so wird man die grofse Präcision der Arbeiten des Hrn. Sch. bewundern.

Die Abweichungen der Töne wurden nun möglichst weggeschafft, dadurch, dafs sie den tieferen Nebengabeln genähert oder von denselben entfernt wurden, worauf dann auch die tieferen Gabeln wieder auf vier Stöfse pro Sec. gebracht werden mufsten. Der würdige U. A. Vieth giebt in seinem gröfseren physikalischen Lehrbuch folgende Auflösung der Aufgabe, nach einer richtigen Temperatur zu stimmen: man stimme, dafs der Grundton sich zu den darauf folgenden wie 1:1,05946:1,22462 u. s. w. verhält. Hr. Sch hat die Auflösung dieser Aufgabe aus der Ideenwelt in die Wirklichkeit so nahe herübergeführt, dafs der gröfste Fehler noch nicht 0,0003 der Tonhöhe, ja nach späteren Correctionen noch weniger beträgt.

Offenbar wird durch diese Messungen die Richtigkeit des mehrgenannten Verhältnisses entschieden dargethan. Denn wäre nicht die doppelte, sondern die einfache Zahl der Stöfse gleich dem Unterschiede der Vibrationen, so hätte das a nicht 439,33 ..., sondern 219,66 ... Vibrationen, und das $\underline{\underline{C}}$, das man immer ungefähr zu 32 Vibrationen gefunden hat, hätte beinahe 16 Vibrationen. So viel ich weifs, ist seit Sarti und Chladni, welcher letztere durch den sinnreichen Versuch Sarti's veranlafst wurde, die Stöfse Doppelschwingungen zu nennen, Hr. Sch., der übrigens damals mit dem Versuch und dem Resultate dieser beiden Physiker unbekannt war, der erste gewesen, welcher dieses Verhältnifs ausgesprochen und nachgewiesen hat.

Hr. Prof. W. Weber scheint in Bd. XX, auf Seite 188 dieser Annalen, und in den nachfolgenden Tabellen anzudeuten, dafs ein Stofs durch eine Differenz von *einer* Vibration erzeugt werde, und die erste bestimmte

Behauptung in dieser Hinsicht, die wir in der Abhandlung des Hrn. Hällström gefunden haben, lautet ausdrücklich dahin, daſs ein Stoſs eine Differenz von einer Vibration anzeige, und nach dieser Voraussetzung hat Hr. Hällström durch Messung der tiefsten Octave eines 16-füſsigen Registers auf der Orgel zu Åbo die Vibrationen des C berechnet, und sie, übereinstimmend mit dem allgemein angenommenen Werthe, gleich 67,2 gefunden. Dieser sonderbare Widerspruch der Messungen des Hrn. Hällström mit den Messungen des Hrn. Sch. veranlaſste letzteren verflossenen Winter zu einer Messung derselben Octave auf einer hiesigen Orgel, wobei ich selbst zugegen war. Um hierbei das Resultat nicht von der zufälligen Stimmung der Orgel abhängen zu lassen, wurde zuförderst der Unterschied gesucht, welcher zwischen H und C stattfinden muſste, wenn C die genaue Octave von C seyn sollte. Nach der Entdeckung, daſs ein Ton mit einem nahe liegenden die nämliche Zahl der Stöſse hervorbringt, als mit der tieferen Octave, geschah dieſs durch Aufsuchung der Pendelschläge pro Minute, wenn auf jeden H mit C vier Stöſse machte. Diese Zahl der Pendelschläge statt derjenigen gesetzt, welche die Entfernung des wirklichen oder falschen C der Orgel angab, waren die Details der Messung folgende:

Töne.	Zahl der Pendelschläge in der Minute, wenn auf jeden vier Stöfse kommen.
C	
D	57,0
Dis	32,7
E	37,8
F	33,7
Fis	38,4
G	37,6
A	90,0
H	101,2
C	60,6
Summe	489,0

Dividirt man die Summe der Pendelschläge durch 15, und multiplicirt den Quotienten mit 2, so erhält man als Zahl des Unterschiedes der Vibrationen von C und C, mithin als Zahl der Vibrationen des C, übereinstimmend mit dem für C allgemein gefundenen Werthe, 65,2.

Hr. Sch. hatte, zur Vergleichung mit seinen Gabelmessungen, eine A-Gabel mitgenommen. Dieselbe wurde um vier Stöfse bei 23,7 Pendelschlägen pro Minute höher, als die Octave des A der Orgel gefunden. Das A der Orgel hat aber nach vorstehender Tabelle 108,8 Vibrationen, wornach die A-Gabel 220,76 Vibrationen hätte, was mit dem früher gefundenen Werth von 219,66 .... Vibrationen so nahe übereinstimmt, als bei dem Einfluſs des unconstanten Windes auf die Geschwindigkeit der Stöfse der Orgelpfeifen, und bei der Erhöhung des Tones der Gabel durch die niedrige Temperatur erwartet werden konnte.

Nach diesen Resultaten glauben wir behaupten zu

dürfen, daſs bei den Bestimmungen des Hrn. Hällström ein Irrthum vorgewaltet haben müsse. Durch die starken Stöſse der tiefen Orgeltöne werden oft mehrere Theile der Orgel mit in Bewegung gesetzt, so daſs wir einmal in dem einen Theile der Orgel eine Bewegung gleichzeitig mit den Stöſsen, in dem anderen Theile aber eine Bewegung, der Zeit nach, jedesmal zwischen zwei Stöſsen liegend wahrnahmen. Sollte es vielleicht von einem ähnlichen Umstande abzuleiten seyn, daſs Hr. Hällström gerade die Zahl der Stöſse gefunden hat, die man bei der nächst höheren Octave hätte finden müssen?

Auſser der empirischen Nachweisung des Verhältnisses der Zahl der Stöſse zur Differenz der Vibrationen ersann Hr. Sch. auch eine figürliche Darstellung der Combinationen der Schallwellen, die den physikalischen Grund jenes Verhältnisses zeigt, und uns zur Kenntniſs der eigentlichen Natur der Stöſse und der Combinationstöne führt. Es ist klar, daſs die Geschwindigkeit eines schwingenden elastischen Körpers zunimmt zwischen einem Maximum und Null, indem sich der Körper bald von der Lage entfernt, die er im ruhenden Zustande hat, bald sich von den Gränzen seiner Excursionen zurückbewegt. Die Luftverdichtungen und Luftverdünnungen, welche durch solche Bewegungen hervorgerufen und bei hinreichend schneller Aufeinanderfolge als Töne empfunden worden, sind demnach ebenfalls zunehmend und abnehmend zwischen Null und einem Maximum. Diese Verdichtungen und Verdünnungen, die abwechselnd in gleichen Zeiten das Ohr treffen, stellt Hr. Sch. durch Curven dar, deren Perpendikel auf eine durchschneidende gerade Linie in der nämlichen Richtung sich verhalten, wie die Gröſsen der Verdichtung, in der anderen, wie die Gröſsen der Verdünnung. Die Abschnitte der geraden Linie bis zu den Fuſspunkten jener Perpendikel drücken hierbei die Zeiten aus, nach welchen jene Gröſsen der Verdichtung und Verdünnung eintreten.

Sind nun in Fig. 20 Taf. III Bd. XXXI *abcd...l* und *ab'c'd'...l* zwei solcher Curven, deren Perpendikel auf *pq* in der Richtung *ap*, *ms* die Gröſsen der Verdichtung, in der Richtung von *br* die Gröſsen der Verdünnung zweier Wellenzüge darstellen, so findet man die, aus dem Zusammentreffen beider Wellenzüge, in irgend einem Momente resultirende combinirte Wirkung, wenn man die Summe der in der einen Richtung positiv, in der andern negativ genommenen Perpendikel nimmt, die von beiden Curven auf denselben entsprechenden Punkt der geraden Linie gefällt werden.

Will man solchergestalt den Zusammenhang zwischen den combinirten Wirkungen und den Stöſsen zweier Töne aufsuchen, so mache man eine Zeichnung wie Fig. 20 Taf. III, wo die Maxima der Verdichtungen und Verdünnungen beider Wellenzüge gleich groſs sind, wie $e'n = go$, in dem Zeitpunkte *p* zwei gleichnamige Maxima zusammentreffen, und die Vibrationen beider Töne sich wie zwei, um Eins verschiedene ganze Zahlen verhalten (in der Figur wie 4 : 5). Man findet für diesen besonderen Fall auf der Stelle, daſs die combinirte Wirkung dann am stärksten ist, wenn die gleichnamigen Maxima zusammentreffen, und daſs dieses so oft geschieht, als der Unterschied der Vibrationen gleich Zwei ist, daſs ferner die combinirte Wirkung gegen die Mitte dieser Zeiträume hin im Ganzen immer schwächer wird, und daſs sie in der Mitte selbst, wo zwei entgegengesetzte Maxima zusammentreffen, gleich Null ist. Treffen diese Combinationen das Ohr, so muſs die entsprechende Empfindung ebenfalls, wie im Ganzen die combinirte Wirkung, an Stärke zu- und abnehmen, und zwar wird jedesmal das Verschwinden der Empfindung mit dem Verschwinden der combinirten Wirkung, das Anschwellen der Empfindung

mit dem Wachsen der combinirten Wirkung zusammenfallen.

Diese einzelnen, an Stärke zu- und abnehmenden Empfindungen müssen nun das seyn, was man Stöfse nennt, und da sie mit den, im Ganzen zu- und abnehmenden Wirkungen in der Zeit zusammenfallen, letztere sich aber so oft wiederholen, als der Unterschied der Vibrationen gleich zwei ist, so folgt, dafs sich die Anzahl der Stöfse zum Unterschied der Vibrationen wie 1:2 verhalten mufs. Die Identität dieser stärker und schwächer werdenden Empfindungen mit den Stöfsen zeigt sich auf eine interessante Weise beim Zusammenklingen zweier Gabeln, die nur um etwa eine Vibration in der Secunde differiren, oder ungefähr einen Stofs in zwei Secunden erzeugen. Hr. Scheibler bereitete sich zu einem anderen Zweck einmal zwei solcher Gabeln, und schlug sie zufällig in meiner Gegenwart an; mit angenehmer Ueberraschung hörte ich da ganz deutlich jeden Stofs als ein sanftes, schönes, gleichförmiges Anschwellen und Abnehmen. Bei gröfserer Geschwindigkeit der Stöfse kann natürlich das Individuelle jedes einzelnen Stofses nicht mehr hervortreten; doch bleiben sie immer noch als einzelne Empfindungen vollkommen auffafsbar, so lange ihre Zahl in der Secunde nicht über 8 hinausgeht. Beträgt aber der Unterschied der erzeugenden Töne etwa 32 Vibrationen und mehr, so dafs 16 und mehr Stöfse auf die Secunde kommen, so kann das Ohr nicht mehr die einzelnen Empfindungen unterscheiden, und es mufs sich statt deren *eine* dauernde Empfindung erzeugen, welche abhängig ist von der Schnelligkeit der Aufeinanderfolge jener wachsenden und abnehmenden combinirten Wirkungen, mithin abhängig von dem Unterschiede der Vibrationen. Diese dauernde Empfindung ist der Combinationston. Die Höhe des Combinationstons ist demnach nicht abhängig von irgend einem geometrischen Verhältnifs der Vibrationen, wie man wohl behauptet hat, son-

dern ist, wie die Aufeinanderfolge der combinirten Wirkungen, allein bedingt durch den Unterschied derselben. Ferner wird das Zu- und Abnehmen der combinirten Wirkungen, was bei den Stöfsen das Schwellen und Schwinden der einzelnen Empfindungen erzeugt, für den Combinationston das seyn, was die Luftverdichtungen und Luftverdünnungen für die gewöhnlichen Töne sind, und da die Anzahl jener Zunahmen und jener Abnahmen die Zahl des Unterschiedes der Vibrationen ist, so wird ein Combinationston jedesmal gleiche Höhe haben mit einem gewöhnlichen Ton, dessen Vibrationszahl durch den Unterschied der Vibrationszahlen der Töne angegeben wird, die den Combinationston hervorbringen, was auch durch Hrn. Hällström auf dem Wege der Erfahrung dargethan wurde.

Nach dieser Nachweisung der, schon durch die Erfahrung blofsgelegten Verhältnisse, wollen wir noch näher in die Details jener combinirten Wirkungen eingehen, welche sich aus der figürlichen Darstellung entwickeln.

In Figur 21 Taf. III (des vorhergehenden Bandes) seyen, den obigen einfachsten Fall vorausgesetzt, $abc\ldots l$ und $ab'c'\ldots l$ wieder die beiden Curven, welche durch ihre Perpendikel ap, om auf die Linie pq die Verdichtungen und Verdünnungen der beiden Wellenzüge darstellen. Da ap die Gröfse der Verdichtung des einen und zugleich die Gröfse der Verdichtung des anderen Wellenzuges in dem Zeitpunkte p darstellt, so giebt $2ap$ die Gröfse der Verdichtung an, welche aus dem Zusammentreffen der beiden Wellenzüge in dem Zeitpunkte p resultirt. Eben so wird durch $om+rm$ oder $2\alpha m$ (wenn α der Halbirungspunkt von or ist) die combinirte Wirkung in dem Zeitpunkte m, durch $2\Delta s$ in dem Zeitpunkte s, und durch $2\beta t$ in dem Zeitpunkte t ausgedrückt. Sucht man auf diese Weise die Endpunkte aller der Perpendikel auf pq, welche durch ihre doppelte Gröfse

die combinirten Wirkungen beider Wellenzüge in den entsprechenden Zeitpunkten angeben, und verbindet sie durch eine Linie, so erhält man eine dritte Curve $\alpha\beta\gamma\delta\ldots l$, welche durch das Verhältnifs ihrer Entfernungen von der Linie pq das Verhältnifs der combinirten Verdichtungen und Verdünnungen eben so angiebt, wie die beiden Curven $abc\ldots l$ und $ab'c'\ldots l$ die Verhältnisse der einfachen Verdichtungen und Verdünnungen der erzeugenden Wellenzüge darstellen.

Diese Curve zeigt nun ebenfalls, wie die beiden andern Curven, eine Aufeinanderfolge von zu- und abnehmenden Verdichtungen und Verdünnungen. Aber diese Verdichtungen und Verdünnungen sind nicht, wie die der gewöhnlichen Töne, alle von gleicher Stärke, und ihre Aufeinanderfolge ist nicht eine ununterbrochen abwechselnde, so dafs auf jede Verdichtung eine Verdünnung, und umgekehrt, folgte, sondern diese Combinationsschwingungen (wie wir sie nennen wollen) setzen sich zusammen zu einzelnen aufeinanderfolgenden Systemen, in denen die Maxima der einzelnen Verdichtungen oder Verdünnungen um so kleiner sind, je weiter sie von der mittelsten Schwingung, welche allemal das gröfste Maximum hat, entfernt liegen, und in deren aneinderstofsenden Gränzen jedesmal entweder zwei Verdichtungen oder zwei Verdünnungen einander folgen.

So beginnt (Fig. 21) in dem Zeitpunkt λ eines dieser Systeme. In λ, wo die Maxima zweier entgegengesetzten einfachen Vibrationen zusammentreffen, ist die combinirte Wirkung Null, und geht über zu einer schwachen verdichtenden Combinationsschwingung $\lambda B\mu$; auf diese verdichtende Schwingung folgt eine stärkere verdünnende Schwingung $\mu C\nu$, auf diese verdünnende eine noch stärker verdichtende $\nu D\varrho$ u. s. f., bis zu derjenigen Combinationsschwingung, deren, in l eintretendes, Maximum $2lq$ zugleich das Maximum der combinirten Wirkung des ganzen Systems ist; nach diesem Zeitpunkte

l nimmt dann die combinirte Wirkung in immer schwächeren Combinationsschwingungen, wie es in der ersten Hälfte der Figur durch die Linie $a\alpha\beta\gamma\delta\lambda$ verzeichnet ist, wieder eben so ab, wie sie von λ bis q zugenommen hat, und schliefst, in dem nächsten Zeitpunkte des Zusammentreffens zweier einfachen Maxima, das System wieder mit einer schwachen verdichtenden Schwingung, um ein gleiches wieder mit einer verdichtenden Schwingung zu beginnen.

Da die Dauer dieser Systeme durch diejenigen Zeitpunkte begränzt wird, in welchen die Maxima zweier entgegengesetzten einfachen Schwingungen zusammentreffen, so ist dieselbe jedesmal gleich der Zeit, in welcher der Unterschied der erzeugenden Töne zwei Vibrationen beträgt.

Beträgt der Unterschied der erzeugenden Töne nicht mehr als 16 Vibrationen in der Secunde, so ist mithin die Zahl der (in derselben Zeit) aufeinander folgenden Systeme nicht gröfser als 8, und dann mufs jedes einzelne System eine für sich auffafsbare Gehörempfindung erzeugen; wegen zu grofser Schnelligkeit verschwindet aber der Eindruck des Zu- und Abnehmens der einzelnen combinirten Verdichtungen und Verdünnungen, und jene Empfindung trägt nur das Gepräge der im Ganzen zunehmenden combinirten Wirkung der ersten und abnehmenden combinirten Wirkung der zweiten Hälfte des Systems.

Diese Empfindungen sind nun natürlich das, was wir Stöfse nennen; das Anschwellen und Abnehmen des Stofses, was man so deutlich bei einer Dauer desselben von etwa zwei Secunden wahrnimmt, ist die Empfindung der im Ganzen zu- und abnehmenden combinirten Wirkung der beiden Hälften der Systeme, welche Empfindung bei gröfserer Schnelligkeit der Aufeinanderfolge sich in die eines momentanen Stofses im gewöhnlichen Sinne des Wortes concentrirt. Ist aber der Unterschied der er-

zeugenden Töne gröfser als 16 Vibrationen in der Secunde, so erlaubt die zu grofse Geschwindigkeit der Aufeinanderfolge nicht mehr die gesonderte Auffassung der, durch die einzelnen Systeme erzeugten Empfindungen, und diese müssen sich dann zusammensetzen zu *einer* Empfindung, die in jedem Zeitpunkte des Combinations-Wellenzuges dieselbe bleibt, und nur das Gepräge der Geschwindigkeit der Aufeinanderfolge der Systeme an sich trägt. Diese Empfindung ist unverkennbar der Combinationston, und seine Bildung durch die regelmäfsige Aufeinanderfolge der Systeme ist vollkommen analog der Bildung der gewöhnlichen Töne durch die regelmäfsige Aufeinanderfolge der einfachen Schallwellen. Denn die beiden Hälften der einzelnen Systeme, nämlich die im Ganzen zunehmenden und die im Ganzen abnehmenden combinirten Wirkungen, folgen einander im Combinations-Wellenzuge in ununterbrochener Abwechslung und in stets gleichförmiger Geschwindigkeit auf dieselbe Weise, wie die beiden Hälften der einfachen Schallwellen, nämlich die Luftverdichtungen und die Luftverdünnungen, im gewöhnlichen Wellenzuge. Daher steht die Höhe des Combinationstons in derselben Beziehung zur Zahl der, in einer Secunde auf einander folgenden Systeme, wie die Höhe des gewöhnlichen Tones zur Zahl der in einer Secunde auf einander folgenden Systeme, wie die Höhe des gewöhnlichen Tones zur Zahl der in einer Secunde auf einander folgenden einfachen Wellen; und ein Combinationston hat gleiche Höhe mit demjenigen gewöhnlichen Tone, dessen Wellenzahl gleich ist der Zahl der den Combinationston erzeugenden Systeme.

Ist aber die Zahl der Wellen gleich der Zahl der Systeme, so ist die Zahl der Vibrationen gleich der doppelten Zahl der Systeme, mithin gleich dem Unterschiede der Vibrationszahlen der erzeugenden Töne, und ein Combinationston hat also jedesmal gleiche Höhe mit demjenigen gewöhnlichen Tone, dessen Vibrationszahl durch

den Unterschied der Töne angegeben wird, die den Combinationston erzeugen.

Und somit wäre nachgewiesen, wie aus der Scheibler'schen figürlichen Darstellung der eigentlich physikalische Grund der Erzeugung der Stöfse und der Combinationstöne sich entwickele, und wie hieraus weiterhin für die Stöfse das Gesetz der Geschwindigkeiten und für die Combinationstöne das Gesetz der Höhen hervorgehe.

Wollte man für die vorhin beschriebene den Combinations-Wellenzug charakterisirende Aufeinanderfolge der Combinationsschwingungen ein Analogon für das Auge finden, so würde es bestehen in der Aufeinanderfolge von Pendelschwingungen, die innerhalb gleicher, auf einander folgender Zeiten, in jeder auf dieselbe Weise zunähmen, bis zur jedesmaligen mittelsten Schwingung, und dann in demselben Maafse wieder abnähmen, so dafs die Bewegung in der zweiten Hälfte der Zeiten derjenigen gliche, welche wirklich in einem Widerstand leistenden Mittel stattfindet, in der ersten Hälfte der Zeiten aber gerade das Umgekehrte der Bewegung der zweiten Hälfte wäre.

Diese Schwingungen bildeten, wie die Combinations-Schallschwingungen, auf einander folgende Systeme von gleicher Zeitdauer; und setzen wir den Anfang der einzelnen Schwingungen in die durch den Aufhängepunkt des Pendels gehende Verticale, und nehmen an, dafs in jeder dergleichen Zeiten eine ungerade Zahl von Schwingungen geschehe, deren erste zugleich mit dem Anfang der entsprechenden Zeit beginne, und deren letzte mit derselben ende; so findet, wenn wir die Gränzen der Systeme mit den Gränzen der gleichen Zeiten zusammenfallen lassen, innerhalb der Systeme die Abwechslung der Schwingungen der einen und der anderen Seite, und in den Gränzen der Systeme die Aufeinanderfolge zweier Schwingungen derselben Seite ganz so statt, wie bei dem beschriebenen Combinations-Wellenzuge.

Geschähe nun die Bewegung des Pendels mit solcher Geschwindigkeit, dafs die einzelnen Schwingungen der Auffassung des Auges entzogen würden, so träte für das Auge derselbe Fall ein, der für das Ohr stattfindet, wenn in dem Combinations-Wellenzuge die einzelnen Combinationsschwingungen für die Auffassung verschwinden. So wie dem Ohre dann noch die Empfindung der im Ganzen zu- und abnehmenden combinirten Wirkung bleibt und als Stofs wahrgenommen wird, so bleibt dann noch dem Auge die Empfindung der Zunahme der Elongationswinkel in der ersten und der Abnahme derselben in der zweiten Hälfte der einzelnen Systeme von Pendelschwingungen.

Jedes System wird dann gesondert für sich als eine solche Ausdehnung und darauf folgende Zusammenziehung wahrgenommen; und daher müssen wir diese Ausdehnungen mit ihren zugehörigen Zusammenziehungen als das Analogon der an- und abschwellenden Stöfse ansehen. Aber auch für die Geschwindigkeit in der Aufeinanderfolge der Systeme von Pendelschwingungen mufs es, eben sowohl wie für die Geschwindigkeit in der Aufeinanderfolge der Systeme von Combinations-Schallschwingungen, ein Maximum geben, über welches hinaus auch die gesonderte Auffassung der einzelnen Systeme verschwindet. Für das Ohr tritt in diesem Falle an die Stelle der Stöfse der von ihnen wesentlich verschiedene Combinationston, welcher in jedem Zeitpunkte seiner Dauer sich gleich bleibt, und durch seine Höhe die Geschwindigkeit der ihn erzeugenden Systeme andeutet; eben so mufs auch für das Auge an die Stelle jener Ausdehnungen und Zusammenziehungen eine neue Empfindung treten, welche eben so wesentlich sich von denselben unterscheidet, wie der Combinationston von den Stöfsen. In den verschiedenen Zeitpunkten ihrer Dauer mufs diese Empfindung dieselbe bleiben, und wohl möchte auch in

ihr die Geschwindigkeit der Systeme eben so bemerkbar auftreten wie im Combinationston.

Welches die Natur dieses Analogons des Combinationstones seyn möge, darüber enthalten wir uns jeder Muthmafsung; eine nähere Erforschung derselben, welche vielleicht nur durch directe Versuche zu erreichen ist, möchte indefs nicht ohne Interesse und Folgen für die Wissenschaft seyn.

Die vorliegende Darstellung der Entstehung und des Wesens der Stöfse und der Combinationstöne bezieht sich freilich nur auf den besonderen Fall, dafs die Maxima der Vibrationen beider Wellenzüge einander gleich seyen, dafs das Verhältnifs der erzeugenden Töne sich durch zwei um Eins verschiedene ganze Zahlen ausdrücken lasse, und dafs zwei gleichnamige Maxima beider Wellenzüge einmal in der Zeit zusammenfallen; indefs ist es nicht schwierig, auch für jeden andern Fall des Zusammenklingens zweier Töne nachzuweisen, dafs sich durch die Combination der beiden Wellenzüge eine Folge von ähnlichen Systemen erzeugt, so dafs die Dauer der einzelnen Systeme gleich der Zeit ist, in welcher der Unterschied der erzeugenden Töne zwei Vibrationen beträgt, und jedes System in dem vorhin angegebenen Sinne aus einer zu- und abnehmenden combinirten Wirkung besteht, die in der mittelsten Combinationsschwingung ihr Maximum erreicht. Für alle die Fälle, in welchen die Maxima der Vibrationen beider Töne einander gleich sind, läfst sich noch aufserdem zeigen, dafs die combinirte Wirkung an den Gränzen der Systeme gleich Null ist.

Daraus folgt denn ganz allgemein, dafs immer die Zahl der Stöfse gleich dem halben Unterschiede der erzeugenden Vibrationen ist, und dafs die Höhe des Combinationstones durch den Unterschied der erzeugenden Vibrationen ausgedrückt werden mufs. Doch wir lassen, der Weitläufigkeit wegen, die besonderen Nachweisun-

gen, und wenden uns zu anderen Entdeckungen des Hrn. Scheibler, die wir für die wichtigsten und folgereichsten halten möchten.

(Schluſs im Laufe dieses Bandes.)

XXXVI. *Ueber die Ursache der schnellen Abnahme der Wirkung der Elektrisirmaschinen in feuchter Luft; von P. S. Munck af Rosenschöld* [1]).

Diese Untersuchung, mit welchen ich mich viel beschäftigt habe, ist vor mehr als einem Jahre angefangen, und noch nicht so weit gediehen, wie ich gewünscht hätte. Auch habe ich dabei nicht so genaue Instrumente angewandt, wie ich mir seitdem verschafft; allein ich habe die Untersuchung mit solcher Sorgfalt geleitet und die Versuche so mannigfaltig abgeändert, daſs ich wohl für jetzt, ungeachtet des so paradoxen Resultats, jeden wichtigen Einwurf widerlegen zu können glaube. Auch hier befolge ich bei Beschreibung der Versuche die in meiner früheren Abhandlung befolgte Ordnung, welche auch bei Untersuchungen dieser Art, wo man bisweilen auf ganz andere Gegenstände als die gesuchten geführt wird, und also unmöglich einen Plan im Voraus entwerfen kann, als die beste erscheint.

Bei meinen elektrischen Versuchen habe ich mich oft der sogenannten Zeugmaschinen bedient. Von diesen waren diejenigen am brauchbarsten, welche nach Walkiers de St. Armand construirt sind. Das Zeug wird hier seiner ganzen Oberfläche nach auf beiden Seiten gerieben, und man hat zugleich den Vortheil, daſs

1) Die vorliegende Untersuchung ist als eine Fortsetzung der im Bd. XXXI S. 433 dieser Annalen mitgetheilten anzusehen. *P.*

zwei Paare von Reibern angewandt werden können. Die erste Elektrisirmaschine dieser Art, die ich verfertigte, war genau nach der kleinen von Gütle beschriebenen Handmaschine eingerichtet. Nachher habe ich sie in einem gröfseren Mafsstabe ausgeführt, und zugleich eine Vorrichtung hinzugefügt, bei der man mit demselben Conductor durch eine kleine Veränderung beide Elektricitäten erhalten kann. Die Maschine, welche ich bei den folgenden Versuchen gebraucht habe, ist daher so eingerichtet, dafs sowohl die Reiber als die Collectoren isolirt sind, jene durch seidene Schnüre und diese durch horizontale Glasröhren, die in dem Gestelle der Maschine befestigt sind. Alle vier stehen gleich weit von einander ab, und ihre Enden bilden also zusammen ein Quadrat. Der erste Leiter ist ein blecherner Cylinder, 12″ lang und 2″$\frac{3}{4}$ dick, an dessen, der Maschine zugekehrtem Ende ein Halbkreis von dickem Eisendrahte befestigt ist, der in die Löcher, welche durch die Kugeln der Collectoren gehen, eingesteckt wird; will man dagegen positive Elektricität erhalten, so dreht man ihn halb herum, wodurch er mit den Reibern in Berührung kommt. Der elektrische Körper ist ein 9″$\frac{1}{3}$ breites und 54″ langes Stück von weifsem Atlafs, auf beiden Seiten mit Lackfirnifs überzogen. Die Cylinder sind 6″$\frac{3}{4}$ dick und 12″$\frac{1}{2}$ lang.

Eine so eingerichtete Maschine steht an Wirkung, besonders was den elektrischen Strom betrifft, sobald die äufseren Umstände günstig sind, den gewöhnlichen Glasmaschinen nicht nach. Verdriefslich wurde mir aber immer ihre grofse Schwäche bei feuchter Witterung, ein Uebelstand, welchem nur dadurch abgeholfen werden konnte, dafs man entweder die ganze Maschine, oder nur das Reibzeug, einer erhöhten Temperatur aussetzte. Besonders wenn man die Maschine dem unmittelbaren Einflufs der Sonnenstrahlen aussetzt, wird ihre Kraft, Elektricität zu erregen, auf das Aeufserste gesteigert. Die Wirkung verschwindet aber bald, wenn die Sonnen- oder

künstliche Wärme entfernt wird, und eine häufigere Erneuerung desselben Verfahrens fällt oft beschwerlich. Ich überzeugte mich bald, dafs fehlerhafte Isolirung nur einen geringen Antheil an der Schwäche hatte. Was das seidene Zeug betrifft, so ist dieses durch den dicken Ueberzug vom isolirenden Firnifs so gut gegen die Feuchtigkeit beschützt, dafs es im Zimmer kaum so viel Wasser anziehen kann, dafs seine isolirende Eigenschaft bedeutend geschwächt wird. Die Glasröhren isoliren auch, ausgenommen bei ganz ungewöhnlich feuchter Witterung, hinlänglich gut, und die seidenen Schnüre stehen ihnen nicht viel nach. Dafs die feuchte Luft an und für sich eine so grofse Zerstreuung der Elektricität nicht bewirke, ist durch die vorige Untersuchung [1]) hinlänglich erwiesen. Ich suchte daher die Ursache der Schwäche in dem Reibzeuge selbst, besonders da ich bemerkt hatte, dafs die Haare des Pelzwerks sehr hygroskopisch sind, und deshalb in feuchter Luft stark leiten. Anfangs war ich der Meinung, dafs die Elektricität unter diesen Umständen zwar erregt werde, aber sogleich, besonders durch die vielen leitenden Haarspitzen in den reibenden Körper zurückkehre und dadurch unmerklich werde. Ich versah daher das Reibzeug mit seidenen Lappen, welche so befestigt wurden, dafs sie sich zwischen der vorderen Reibfläche des Reibzeuges und dem Zeuge befanden. Diese Einrichtung war jedoch wenig zweckmäfsig, denn die Kraft der Maschine wurde nur um ein Geringes verstärkt. Ich elektrisirte dann im Dunkeln nachdem die seidenen Lappen entfernt waren, und da ich keine Lichtbüschel sah, welche sonst bei starken Erregungen zwischen dem Zeuge und den Reibern sehr häufig sind, schlofs ich, dafs die Feuchtigkeit, welche das Pelzwerk eingesogen hätte, die Erregung der Elektricität ganz hemmte.

Weil das öftere Ablösen der Reiber beschwerlich ist, und man nicht immer ein Kohlenfeuer bei der Hand hat, erdachte ich eine Methode, das Pelzwerk durch eine

1) Annalen, Bd. XXXI S. 433.

Weingeistlampe trocken zu halten. In dieser Absicht wurden die Reiber hohl von Eisenblech gemacht, und an den Enden versehen mit Holzzapfen, auf welchen sich die Schrauben befanden; das Pelzwerk wurde wie gewöhnlich angeleimt. Sollte es nun erhitzt werden, so nahm ich den Zapfen weg und paſste den gebogenen Hals eines blechernen Trichters in die Röhre hinein. Dann wurde eine brennende Weingeistlampe unter der weiteren Oeffnung des Trichters gehalten, und die blecherne Röhre füllte sich bald mit heiſser Luft. Auf diese Weise wurde oft das Pelzwerk so warm, besonders wenn das Rohr eine schiefe Richtung hatte, daſs es sogar an dem Firniſs des Zeuges zu kleben anfing, aber deſsungeachtet bemerkte ich niemals, daſs die Erregung der Elektricität stärker wurde.

So in meiner Erwartung betrogen, unterlieſs ich alle weiteren Versuche, um diesen Fehler der Maschine abzuhelfen. Sonderbar aber schien es mir immer, daſs die Erhitzung des Pelzwerkes von auſsen durch ein Kohlenfeuer die Erregung so sehr verstärkte, dagegen die Wärme eines Luftstromes von innen ganz und gar nicht wirkte. Im Januar entschloſs ich mich, auch die Ursache dieser Verschiedenheit durch Versuche aufzusuchen.

Zuerst wünschte ich zu wissen, ob nicht die Erhitzung der blechernen Röhre durch Weingeist oder durch die Lichtflamme die Feuchtigkeit des umgebenden Pelzwerks austreiben werde. Das hygroskopische Wasser der Haare konnte ich dadurch ungefähr bestimmen, daſs ich sie mit einer Zange nahe bei der Haut anfaſste, und dann die Spitzen mit einem elektrisirten und mit Korkkugelelektrometer versehenen Leiter in Berührung brachte. Waren die Haare ganz trocken, so veränderte sich die Divergenz des Elektrometers nicht, sie nahm aber desto schneller ab, je gröſser der Wassergehalt war. Bei einem gewissen Feuchtigkeitsgrade hörte man, sobald die Haare den Conductor berührten, ein deutliches Geräusch

und sah sie im Dunkeln leuchten. Dieses Phänomen findet nicht statt, wenn Haare trockner oder feuchter sind. Pelzwerk enthält, wie ich gefunden habe, immer, die Luft mag noch so trocken seyn, eine bedeutende Menge Wasser, welche bei verschiedenen Arten verschieden ist. So z. B. ist Katzenfell weit stärker hygroskopisch als Hasenfell, und leitet daher weit mehr. — Zwar hatte ich anfangs kein genaues Hygrometer, konnte aber doch den Feuchtigkeitsgrad der Luft so ziemlich beurtheilen durch die verschiedene Leitungsfähigkeit seidner Schnüre und Bänder. Die zwei ersten Versuche wurden im warmen Zimmer angestellt.

Versuch 1. Ich befestigte einen Streifen Katzenfell von gewöhnlicher Länge eines Reibers an dem blechernen Rohr und stellte dieses lothrecht über die engere Oeffnung eines Trichters, unter dessen weiter Oeffnung ein brennendes Licht stand. Nach einer halben Stunde entfernte ich das Rohr von dem Trichter und machte das Fell von ersterem los. Die Haut selbst leitete nicht im mindesten, die Haare dagegen nur wenig. — Derselbe Versuch wurde mit dem Unterschiede wiederholt, daſs das Fell mit Papier umwickelt war, damit es dicht an dem Rohr anliegen möchte. Die Erhitzung wurde nur eine Viertelstunde fortgesetzt. Das ganze Fell, Haut und Haare, war jetzt beinahe vollkommen nichtleitend, welches davon herrührte, das die Haare näher an dem warmen Rohr gelegen hatten. Die Erhitzung durch eine Lichtflamme ist daher schon hinreichend, in mäſsig feuchter Luft, besonders wenn die Haare dicht um das Rohr liegen, die Feuchtigkeit derselben fast ganz auszutreiben.

Versuch 2. Ein Streifen Seidenhasenfell, welches noch stärker als Katzenfell Feuchtigkeit anzieht, wurde an das Rohr befestigt und im Ofen getrocknet. Als es völlig nichtleitend war, wurde eine viereckige und über 100° erhitzte Eisenstange in das blecherne Rohr gelegt und das Ganze auf einen kalten und sehr feuchten

Boden gebracht. Hier wurden die Haare gegen Papier gelegt, welches an der andern Seite nur die Luft berührte. Obgleich die eiserne Stange nur das halbe Rohr füllte, erhielt dieses doch so viel Wärme, dafs sie noch nach 20 Minuten merkbar war. Ehe jene kalt war, wurde sie herausgenommen und gegen einen warmen Cylinder von Holz ausgetauscht. Sobald dieser beinahe kalt war, wurde er herausgenommen und die wieder erhitzte eiserne Stange hineingelegt. Auf diese Weise fuhr ich 7 Viertelstunden fort wechselsweise durch die eiserne Stange und den Cylinder das Rohr und das Fell warm zu halten. Nach dieser Zeit war der an dem Rohre befestigte Streifen noch überall völlig nichtleitend, obgleich die Luft, in der sie gelegen, so feucht war, dafs die überfirnifste Glasröhre des Conductors, die längere Zeit da gestanden, ehe sie aufgewärmt war, nicht isolirte. Ein anderer Streifen Seidenhasenfell, welcher, nach Austrocknung, derselben Luft ausgesetzt war, fing schon nach einer Viertelstunde zu leiten an. Das Rohr mit dem Fell wurde eine Zeit lang, nachdem ich mit der Erhitzung aufgehört hatte, in derselben Stellung gelassen, die Haare aber begannen erst später Feuchtigkeit einzusaugen, und leiteten nach einer ganzen Stunde nur schwach.

Um zu sehen, ob auch durch dasselbe Verfahren die Feuchtigkeit der Haare ausgetrieben werden könnte, legte ich das Rohr mit dem Streifen, welcher jetzt stark leitete, wieder auf das Papier und führte die heifse Eisenstange in sie hinein. Schon nach 10 Minuten waren die Haare völlig nichtleitend, obgleich die umgebende Luft noch feuchter als vorher war.

Durch diese Versuche ist folglich ausgemacht, dafs die Erhitzung von innen hinreichend ist, das Fell in sehr feuchter Luft von Feuchtigkeit frei zu halten. Ich vermuthete daher irgend ein Versehen bei den vorigen Versuchen, und versprach mir viel Gutes vom Erwärmen des Reibzeuges durch Einlegen heifser Eisencylinder, beson-

ders da die reibenden Flächen dicht an dem Rohr und das Zeug liegen, und also nicht nur die Wärme leicht annehmen können, sondern auch gegen die Einwirkung der umgebenden feuchten Luft geschützt sind. Die Feuchtigkeit der nach aufsen hervorstehenden Haarspitzen, glaubte ich, würden nicht viel schaden können, wenn nur die Reiber mit seidenen Lappen versehen wären.

Versuch 3. Die folgenden Tage (12. und 13. Jan.) stellte ich Versuche mit der Maschine an, um zu sehen, wie bald und bis auf welchen Grad die feuchte Luft ihre Wirkung schwäche. Hiezu benutzte ich einen in schwedische Duodecimalzoll und Linien getheilten Funkenmesser, und denselben Quadrantenelektrometer, Flachsfadenelektrometer und Ladungsflasche, welche in der vorigen Abhandlung erwähnt sind. Die Reiber, deren ich nur zwei anbrachte, waren rund, von Holz, und wurden mit neuem Pelzwerk bekleidet und mit überfirnifsten seidnen Lappen versehen. Das Fell wurde vor jedem Versuche gut im Ofen ausgetrocknet, und sogleich an der Maschine, welche sich in dem geheizten und ziemlich trocknen Zimmer befand, festgemacht. Nachdem die Stärke der Maschine, sowohl der Intensität (Funkenlänge) als dem Strome (Ladungsfähigkeit) nach, bestimmt war, wurde sie so geschwind als möglich auf den Boden gebracht, wo die Luft so feucht war, dafs Seidenbänder und eine Lackstange, welche ihr lange ausgesetzt waren, jene gar nicht und diese nur unvollkommen isolirten. Die Versuche zeigten, dafs wenn die Maschine geschwind genug hinaufgebracht ward, sie anfangs gar nichts an Intensität oder am Strome verloren hatte, dafs aber schon nach 5 Minuten eine Verminderung der Kraft merklich war. Das eine Mal hatte die Maschine nach 15 Minuten genau die halbe Ladungskraft zurückbehalten. Die Intensität verlor sich sonst eher als die Ladungskraft. Nach einer Stunde war wenig Kraft übrig, und die seidnen Lappen schienen nicht viel zur Erhaltung der Wirksamkeit bei-

zutragen. Ich überzeugte mich mehrmals, dafs die Glasröhren, die seidnen Schnüre [1]) und das Zeug selbst hinlänglich gut isolirten, folglich unvollkommene Isolirung an der Schwäche der Maschine nicht Schuld war. Bei einigen Versuchen war die Intensität gleich nach dem Hinausbringen in die feuchte Luft etwas geschwächt, obgleich die Ladungskraft dieselbe war. Wurde die Maschine, nachdem sie eine gewisse Zeit hier gestanden, wieder in das warme Zimmer gebracht, so verlor sie anfangs noch mehr (wegen Condensirung von Wasser) an Wirkung, erholte sich aber bald und erhielt nach und nach fast dieselbe Intensität wie vor dem Hinausbringen, obgleich die Ladungskraft schwächer war. Die Temperatur war dieser Tage unter 0°, aber die Luft, wegen des häufigen Schnees, sehr feucht.

Es scheint sonderbar, dafs die Maschine nach Hinausbringen auf den Boden so geschwind an Kraft verliert, da die vorigen Versuche gezeigt haben, dafs trocknes Pelzwerk, wenn es frei eben daselbst liegt, binnen 10 Minuten kaum merklich leitend wird, und wenn es gegen einen andern Körper so liegt, dafs der freie Zutritt der Luft verhindert ist, nach einer ganzen Stunde nur wenig Feuchtigkeit angezogen hat. Um die Ursache dieser schnellen Abnahme der Kraft aufzufinden, machte ich folgenden Versuch.

1) Man könnte sich vielleicht wundern, warum die seidnen Schnüre, nachdem sie so lange der feuchten Luft ausgesetzt waren, doch hinlänglich gut isolirten, da in der vorigen Abhandlung, Versuch 15, bewiesen ward, dafs sie in diesem Falle den Glasröhren weit nachstehen. Hier aber, wo die Elektricität in einem stetigen Strom erzeugt wird, und also das Verlorene wieder ersetzt wird, verhält sich die Sache ganz anders, und man verlangt dann keine so vollkommene Isolirung.

Versuch 4. Nachdem die Elektrisirmaschine lange auf dem Boden gestanden, machte ich die Reiber los, trocknete das Haar vor dem Feuer vollkommen aus und hängte jene so geschwind als möglich wieder an die Maschine, welche unterdefs draufsen geblieben war. Diese wirkte anfangs ziemlich stark, fing aber, wie gewöhnlich, nach wenigen Minuten an schwächer zu werden. Nach einer halben Stunde, als die Kraft sehr abgenommen hatte, machte ich den inneren Reiber los, und fand, dafs die Haare überall, sowohl auf der reibenden Fläche als auf anderen Stellen vollkommen nichtleitend waren, und also keine merkliche Feuchtigkeit eingezogen hatten. Die Haut leitete jedoch ein wenig, weil sie vorher nicht gehörig erwärmt worden war. Gleich darauf wurde der Reiber wieder an seine Stelle gesetzt, und gegen den andern eben so stark wie vorher geschraubt. Nachdem eine Stunde nach der Austrocknung des Reibzeuges verflossen war und der Conductor nur sehr schwache Funken gab, wurden beide Reiber abgelöst und untersucht. Ich fand, dafs weder die reibende Fläche, noch die tiefer liegenden Haare, die durch die seidenen Lappen bedeckt waren, die mindeste Leitungsfähigkeit hatten. Sogar die feinsten Haarspitzen, die, wie ich bemerkt habe, am leichtesten Feuchtigkeit anziehen, waren noch so völlig nichtleitend, wie wenn sie eben in der Wärme ausgetrocknet waren. Gleich darauf wurden die Reiber wieder an die Maschine gebracht und befestigt. Die Feuchtigkeit der Luft war diesen Tag etwas geringer als die vorigen, und die Temperatur 0°. Alle Theile der Maschine, die Glasröhre, die seidenen Schnüre, die überfirnifsten Lappen und das Zeug selbst, isolirten gut.

Wir sind also jetzt zu dem paradoxen Resultat gekommen: *dafs die elektrische Kraft der Maschine in feuchter Luft ganz erlöscht, dafs aber die Feuchtigkeit selbst keinen Theil daran hat.* Ich gerieth hierüber in grofse Verwunderung, und konnte lange nicht anders glau-

ben, als dafs ich mich getäuscht hätte. Ich suchte daher auf jede nur mögliche Weise zu entdecken, ob nicht die Feuchtigkeit irgend mit im Spiele sey, aber vergebens; ich sah mich genöthigt obigen Satz für wahr zu halten, und diefs bestätigte sich auch in der Folge sehr vollkommen.

Versuch 5. Weil es also erwiesen ist, dafs ein Kohlenfeuer die Fähigkeit des Katzenfells, Elektricität durch Reibung zu erregen, auf eine ganz andere Weise vermehrt, als dadurch, dafs es dessen Feuchtigkeit austreibt, so fiel mir ein zu versuchen, ob nicht die Erhitzung des Nichtleiters selbst einen ähnlichen Erfolg haben würde. Ich erwärmte daher denselben Tag das Zeug mittelst einer Glühpfanne, welche, während die Maschine langsam herumgedreht wurde, auf der Seite, welche den Reibern entgegengesetzt war, gehalten wurde. Obgleich die Reiber keine Wärme erhalten konnten und das Zeug zuvor hinlänglich trocken war, wurde die Kraft der Maschine doch deutlich stärker. Nachher erwärmte ich mit der Glühpfanne den unteren Theil der Reiber. Ihre Fähigkeit, Elektricität zu erregen, wurde hiedurch bedeutend vermehrt.

Den 15. *Januar.* Die Kälte war des Nachts strenger. Morgens um neun Uhr betrug sie im Freien —11°. Die Maschine hatte die Nacht über auf dem Boden gestanden, wo die Temperatur —6° $\frac{1}{2}$ war. Ungeachtet der heiteren Witterung war doch die Luft sehr feucht, obgleich weniger als gestern. Der Conductor gab nur sehr kleine Funken. Ich wiederholte den Versuch, das Zeug auf der vom Reibzeuge abgewandten Seite durch Kohlenfeuer zu erwärmen, und fand, dafs die elektrische Kraft der Maschine nicht unbedeutend verstärkt wurde. Aber nach einer kurzen Zeit, ehe noch das Zeug die geringste Feuchtigkeit annehmen konnte, war die Schwäche eben so grofs wie vorher. Die Wärme eines Koh-

lenfeuers und die feuchte Luft wirken also in ähnlicher Weise auf den Nichtleiter wie auf das Reibzeug,

Weil es nun erwiesen war, dafs die Unwirksamkeit einer Zeugmaschine in feuchter Luft nicht von Feuchtigkeit, welche das Pelzwerk eingezogen hat, herrührt, lag es daran zu versuchen, ob nicht unter gewissen Umständen die Erregung stark seyn könne, wenn auch das Reibzeug feucht sey. In dieser Absicht stellte ich folgende Versuche an.

Versuch 6. Die Maschine gab am selbigen Orte so kleine Funken, dafs ich sie mit dem Funkenmesser nicht messen konnte. Ich schraubte den innern Reiber los (beide waren seit gestern nicht berührt): die reibende Fläche leitete ein wenig, aber die Spitzen nicht stärker als das Uebrige der Haare. Die seidenen Lappen isolirten vollkommen, aber einige Haare, welche der Luft ausgesetzt waren, leiteten ziemlich stark. Nachdem der Reiber wieder angeschraubt war, wurde die ganze Maschine in ein warmes Zimmer gebracht. Sogleich überzogen sich die Glasröhren mit Wasser und selbst das Zeug wurde nafs. Die Wirkung der Maschine wurde, wie leicht einzusehen war, ganz Null, aber schon nach wenigen Minuten fing sie wieder an zu wirken, und nach 5 Minuten war ihre Kraft gröfser als draufsen in der Kälte. Nach 10 Minuten wirkte die Maschine ziemlich stark und nach 15 Minuten noch stärker. Alsdann nahm ich den inneren Reiber weg, und fand, dafs die reibende Fläche, weil das Zeug beim Herumdrehen hier sein Wasser absetzte, weit mehr leitete als draufsen in der Kälte.

Ein feuchter Reiber wirkt daher in trockner Luft weit stärker als ein trockner in feuchter. Ich schraubte den Reiber wieder an und setzte die Versuche fort. Nachdem die Maschine eine halbe Stunde in dem warmen Zimmer gestanden (+11°), war die Erregung sehr stark. Ich machte dann beide Reiber los, und fand, dafs die reibenden Flächen noch ziemlich geschwind leiteten. Jetzt

hauchte ich die Haare beider Reiber an (doch mit der Vorsicht, dafs die seidenen Lappen nicht feucht wurden); so lange und so stark, dafs zuletzt Wassertropfen hier und da sichtbar wurden. Dann wurden die Reiber wieder an der Maschine befestigt und die Anschraubung gleich stark wie vorher gemacht. Die Erregung war jetzt fast noch stärker als vorher, sowohl der Intensität als der Ladungskraft nach. — Des Nachmittags, als die Maschine an Kraft etwas verloren hatte (obgleich die Temperatur dieselbe war), löste ich die Reiber ab, und tauchte sie ganz in Wasser, doch so, dafs die seidenen Lappen nicht nafs wurden, und stellte sie nachher auf einen Tisch im warmen Zimmer, um etwas auszutrocknen. Nachdem das Pelzwerk so weit ausgetrocknet war, dafs es das Zeug nicht mehr so nafs machte, dafs die erregte Elektricität sogleich abgeleitet wurde, fing das Reibzeug schon an merkbar elektrisch zu werden. Hier beobachtete ich ein interessantes Phänomen. Auf dem Punkte nämlich, wo die Elektricität bemerkbar zu werden anfing und die Kugeln des Elektrometers auseinander gingen, gewahrte ich in diesen fortwährend Undulationen. Die Divergenz war bald stärker, bald schwächer, und oft fielen die Kugeln auf kurze Zeit ganz zusammen. Die Ursache hiezu fand ich darin, dafs die Elektricität von den positiven in die negative überging und umgekehrt. Ich entdeckte, dafs bei langsamer Umdrehung die Elektricität des Conductors (welcher immer bei diesen Versuchen mit dem Reibzeuge in Verbindung war, während die Ableitungsdrähte die Collectoren berührten) gegen die Gewohnheit negativ war, und also das Zeug selbst positiv. Wurde die Umdrehung etwas beschleunigt, so nahm die Elektricität ab, und die Kugeln fielen bald zusammen; machte man sie noch geschwinder, so gingen sie wieder auseinander, aber mit positiver Elektricität. Dieses Phänomen war sehr constant, konnte aber nickt lange Zeit wiederholt werden, denn so wie das Reibzeug trockner ward, erregte es nur

positive Elektricität in dem Conductor. Uebrigens fand ich, dafs eine stärkere oder schwächere Anschraubung der Reiber auf die Art der Elektricität keinen Einflufs hatte, sondern blofs die Geschwindigkeit des Umdrehens.

Obige Versuche geben einen directen Beweis dafür ab, dafs die hygroskopische Feuchtigkeit des Pelzwerks der Erregung der Elektricität nicht schadet, und also kann man als vollkommen erwiesen annehmen: *dafs die so schnelle Wirkungsabnahme, welche bei einer Zeugmaschine in feuchter Luft stattfindet, nicht von Feuchtigkeit herrührt.* Aber man wird ganz natürlich fragen: Was ist die Ursache hievon? Hierauf kann ich keine directe Antwort geben, denn es ist sehr schwer, wenn nicht ganz unmöglich, sich von der Sache eine annehmliche Vorstellung zu machen. Um in dieser Rücksicht wo möglich zu einiger Gewifsheit zu gelangen, oder wenigstens die Umstände näher kennen zu lernen, unter welchen die Fähigkeit des Reibzeugs und des Zeuges, Elektricität zu erregen, erlösche oder wieder erweckt werde, habe ich sehr viele Versuche gemacht, welche aber doch, was das erstere betrifft, wenig entschieden. Ich will nur die hauptsächlichsten hier anführen.

Versuch 7. Da es ausgemacht ist, dafs die Wärme eines Kohlenfeuers unter allen Umständen die Kraft der Maschine verstärkt, wollte ich sehen, ob es nicht möglich wäre, durch die Erhitzung des Reibzeugs von innen die Erregung der Elektricität zu verstärken. Ich leimte daher auf die blechernen Röhren ein neues Katzenfell, und nachdem dieses über dem Feuer erwärmt war, wurden die Reiber an die Maschine, welche sich im geheizten Zimmer befand, aufgehängt. Der Conductor gab 8‴$\frac{1}{2}$ lange Funken. Nach einer Viertelstunde, als die Maschine ein wenig schwächer wirkte, wurden die Zapfen an der einen Seite der Röhren herausgenommen, und zwei eiserne Cylinder, welche ziemlich nach diesen pafsten, und zuvor bis auf ungefähr 60° erwärmt waren, in

den freien Raum der Röhren gelegt. Sogleich wurden die Zapfen wieder eingesetzt und die Kraft der Maschine untersucht. Die Funken waren jetzt schwächer, nur 5‴ lang. Sobald diefs bestimmt war, wurde die Maschine so geschwind als möglich hinaus auf den Boden gebracht und ihre Wirkung untersucht. Die Funken waren anfangs 4‴ lang, aber schon nach 5 Minuten war die Kraft der Maschine sehr bedeutend geschwächt, und nach 10 Minuten, als die nicht mit seidenen Lappen versehenen Reiber noch warm waren, gab der Conductor kaum 1‴ lange Funken. Nach 15 Minuten waren die Funken kaum merkbar, und nach drei Viertelstunden war kaum eine Spur von Elektricität mit dem Korkkugelelektrometer zu entdecken. Also konnten die eisernen Cylinder die Abnahme der Elektricität in feuchter Luft nicht einmal verzögern. — Nachdem die Maschine 1½ Stunden auf dem Boden gestanden hatte und ihre Wirkung ganz Null war, legte ich wieder die jetzt bis über 100° erwärmten eisernen Cylinder ein. Die Hitze war anfangs so stark, dafs die Haare der Reiber, wann nicht gedreht wurde, an das Zeug zu kleben anfingen, und doch wurde, sogar nach einiger Zeit, keine Elektricität bemerkt. Ich machte dann die Anschraubung etwas stärker und erhielt jetzt schwache Spuren der Elektricität. Diesem Versuche zufolge vermag daher auch eine sehr starke Hitze, welche von innen der Reiber wirkt, nicht die schon erloschene Kraft der Maschine wieder zu beleben. Die Luft war an diesem Tage so feucht, dafs ein seidenes Band, welches lange derselben ausgesetzt gewesen, augenblicklich die Elektricität ableitete; doch waren alle isolirenden Theile des Apparats noch in gutem Stande. Das Zeug selbst hielt die erregte Elektricität 3 Secunden zurück, welches mehr als hinreichend ist, um stark wirken zu können. Nach 20 Minuten, als die Reiber noch warm waren, wurde das Zeug auf der Seite der Maschine, wo sich keine Reiber befanden, durch Kohlenfeuer er-

wärmt. Die Elektricität wurde merkbarer, obgleich die Funken noch nicht sichtbar waren. Hienach wurde die untere Seite der Reiber erwärmt. Die Elektricität wurde jetzt nicht unbeträchtlich stärker erregt, obgleich die blechernen Röhren wenig Wärme erhielten; der Conductor gab merkbare Funken, und Licht wurde an den Spitzen der Collectoren im Dunkeln sichtbar, aber nach wenigen Minuten wurde die Schwäche eben so grofs wie vorher.

Diese Versuche, durch Hineinlegen warmer Eisenstäbe das Reibzeug zu erwärmen, habe ich sehr oft unter verschiedenen Umständen wiederholt. Als allgemeines Resultat ergab sich, dafs in feuchter Luft, das Reibzeug mochte mit seidenen Lappen versehen seyn oder nicht, die Kraft der Maschine dadurch sehr wenig oder gar nicht verstärkt ward, in trockner dagegen die Erregung nicht selten bedeutend stärker, aber auch bisweilen etwas schwächer. Ich mufs aber doch bemerken, dafs, wenn die eisernen Cylinder so heifs sind, dafs die blechernen Röhren eine Temperatur erhalten, welche sich 100° nähert, die Erregung, sie mag vorher noch so stark seyn, in den ersten Minuten entweder ganz Null oder nur sehr schwach ist. So wie das Reibzeug allmälig erkaltet, erwacht die elektrische Kraft wieder, wird aber schon bei einer Temperatur von 50° bis 60° nicht weiter verstärkt. Dieses Phänomen ist jedoch nicht ungewöhnlich, und steht im Zusammenhange mit einigen von J. P. Dessaignes angestellten Versuchen [1]). Werden die Reiber nach Einlegen der eisernen Stange zuerst etwas auseinandergeschraubt, so dafs die Luft freieren Zutritt hat, dann habe ich fast jedesmal beobachtet, dafs ihre elektricitätserregende Kraft, wenn nur die Erhitzung stark genug gewesen, etwas verstärkt wird.

Was ist nun die Ursache der so sehr verschiedenen Einwirkung eines Kohlenfeuers und der Wärme der eisernen Cylinder auf das Reibzeug? Hiezu trägt im er-

1) *Ann. de chim. et de phys. T. II p.* 59 *sq.*

sten Falle nicht die höhere Temperatur bei, denn man kann das Pelzwerk einer sehr mäfsigen Ofenwärme aussetzen, und doch seine Fähigkeit, Elektricität zu erregen, vermehrt sehen. Da ich zwischen der Wärme, welche aus einem Kohlenfeuer durch die Luft nach aufsen, und derjenigen, welche durch die eisernen Stangen von innen auf das Reibzeug wirkte, keinen Unterschied sah als diesen, dafs jene durch Strahlung, diese dagegen durch Mittheilung fortgeleitet wird, so war ich eine Zeit lang geneigt zu glauben, dafs das die strahlende Wärme begleitende Licht die Körper geschickter mache, Elektricität durch Reibung zu erregen, besonders da ich bemerkt hatte, dafs kein Mittel in dieser Rücksicht so vortheilhaft als die Sonnenstrahlen wirkt. Folgende Versuche, die ich im vorigen Winter anstellte, gaben über diesen Punkt sowohl als über die Ursachen der gröfseren Wirkung des Kohlenfeuers vielseitige Aufklärung.

Versuch 8. Nachdem die Maschine mehre Stunden in einem ungeheizten Zimmer gestanden, wo das Thermometer und das Hygrometer 73° zeigte, waren die Funken kaum 1‴ lang, und die Ladungsfähigkeit so gering, dafs durch 30 Umdrehungen die Ladungsflasche kaum einen Stofs gab, welcher bis an die Ellbogen gefühlt wurde. Jetzt wurden die blechernen, mit seidenen Lappen versehenen Reiber abgelöst, mit dreifachem grauen Papiere umwickelt und binnen 10 Minuten Zeit über einem Kohlenfeuer gut in demselben Zimmer erwärmt. Dann waren die Haare völlig nichtleitend, zum Beweis, dafs die Hitze gehörig gewirkt hatte, und bei gleicher Zuschraubung waren die Funken bis auf 4‴ $\frac{1}{2}$ verstärkt, und der Stofs durch 9 Umdrehungen bis an die Ellbogen fühlbar. Eine Weile nachher, als die Intensität schon schwächer war, wurden die Reiber abgenommen und ohne Überzug 3 Minuten über demselben Kohlenfeuer erwärmt. Die Erregung war jetzt kaum merklich stärker als das vorige Mal; die Funken waren nicht ganz 5‴ lang und

die Ladungskraft fast dieselbe. Sowohl diese, und besonders die Intensität nahmen bald ab. Aus diesen Versuchen, welche mit demselben Erfolge wiederholt wurden, erhellt, dafs Kohlenfeuer auf das Pelzwerk in ähnlicher Weise wirkt, dieses mag von undurchsichtigen Körpern umgeben seyn oder nicht, und dafs also die elektricitätserregende Kraft nicht durch das die strahlende Wärme begleitende Licht erhöht werde.

Folgender Versuch erklärt endlich, warum die eisernen Cylinder bei meinem vorigen Versuche unwirksam waren.

Versuch 9. Die Temperatur des Zimmers war 5° und dessen Feuchtigkeit 77° ½. Die Maschine wirkte gerade so schwach wie beim vorigen Versuche, ehe die Reiber erwärmt wurden. Ich machte jetzt diese los, und legte die eisernen Cylinder, welche über 100° erhitzt waren, hinein. Dann wurden die Reiber ringsum mit doppeltem Papiere umwickelt und 12 bis 15 Minuten auf einen Tisch gelegt. Nach dieser Zeit wurde das Papier und die eisernen Cylinder weggenommen, und das Reibzeug an der Maschine befestigt. Die Funken waren jetzt 2‴ ½ lang, und der Stofs bei 13 Umdrehungen bis in die Ellbogen fühlbar, also war die Kraft der Maschine beträchtlich verstärkt. — Denselben Versuch wiederholte ich den Tag darauf mit noch gröfserem Erfolge. Die Temperatur und Feuchtigkeit des Zimmers waren fast dieselben, und die Wirkung der Maschine so schwach, dafs die Funken kaum eine Linie lang, und der Entladungsschlag erst bei 18 bis 20 Umdrehungen in den Ellbogen fühlbar war. Die Reiber wurden losgemacht, und die eisernen Cylinder, welche so heifs waren, dafs auch die Temperatur der blechernen Röhren über 100° stieg, eingelegt. Gleich darauf wurden jene mit dreifachem Papier nur lose umwickelt, und auf einen Tisch so gelegt, dafs die Reibfläche nach oben war. Nach 15 Minuten wurden sie, nachdem das Papier, aber nicht die eisernen

Cylinder, abgenommen waren, an der Maschine befestigt. Diese wirkte jetzt weit stärker. Die Funken waren 3‴ ½ und der Schlag bei 6 Umdrehungen gleich stark, wie früher bei 18. Nach 15 Minuten, als die blechernen Röhren noch über 40° warm waren, hatte die Kraft so abgenommen, dafs die Schlagweite nur 1‴ war.

Aus diesen Versuchen sieht man deutlich ein, warum die eisernen Cylinder bei den früheren Versuchen nicht wirkten. Es ist nämlich ganz und gar nicht die Wärme, welche die Fähigkeit des Pelzwerkes, Elektricität zu erregen, verstärkt, sondern blofs die trockne Luft, welche rings herum entsteht. Wenn das Reibzeug durch Einlegen von den warmen eisernen Cylinder erhitzt wird, ist die Schicht von trockner Luft, welche sich rings herum bildet, sehr eingeschränkt, und wird leicht durch die umgebende feuchte Luft weggeführt. Die Erregung wird daher wenig verstärkt. Umwickelt man aber, nach Einlegung der warmen Eisenstangen, die Reiber mit Papier, welches jedoch nicht fest anliegen darf, so kann die trockne Luft nicht so leicht weggeführt werden, und daher wird die Fähigkeit des Pelzwerks, Elektricität zu erregen, weit mehr verstärkt. Werden die Reiber von aufsen durch ein Kohlenfeuer erwärmt, wird ihre Wirkung noch beträchtlicher, weil sich über den glühenden Kohlen eine grofse Menge trockner Luft bildet, welche emporsteigt und mit der Reibfläche in Berührung kommt. Noch stärker wird die Maschine wirken, wenn das Reibzeug bei einem Ofen, wo die feuchte Luft noch weniger Zutritt hat, erwärmt wird.

Wir haben also so ziemlich ausgemittelt, dafs künstliche Wärme die Fähigkeit des Pelzwerkes und folglich auch des Zeuges, Elektricität durch Reibung zu erregen, nur auf die Weise verstärkt, dafs sie die umgebende Luft erwärmt und dadurch trockner macht. Was aber die aufserordentliche Wirkung der Sonnenstrahlen betrifft, so kann sie gar nicht durch die blofse Entstehung der trock-

nen Luft erklärt werden, sondern man muſs annehmen, daſs sie etwas enthalten, was Feuerstrahlen abgeht. — Ich habe auch versucht das Pelzwerk in einem Gefäſs mit Schwefelsäure bis auf 44° des Hygrometers auszutrocknen, und dabei gefunden, daſs die Erregung verstärkt wird.

Als ich die Untersuchung mit der Zeugmaschine so weit gebracht hatte, war ich neugierig zu wissen, ob die feuchte Luft denselben Einfluſs auf eine Glasmaschine ausübe. Ich fing bald Versuche an, und bediente mich einer sehr kleinen Glaskugelmaschine, deren gut geformte Kugel nur 6″ im Durchmesser hatte. Inwendig war sie mit einer Harzcomposition überzogen und auswendig in zwei hölzerne Kappen gekittet. Der Reiber war aus Thon nach der Rundung der Kugel geformt, ungefähr 2″ lang und 1″ breit, nach Austrocknung auf der Reibfläche mit dreifachem weichen Flanell belegt, und hiernach mit weiſsem Taft überzogen. Statt eines Amalgams bediente ich mich, der gleichförmigen Wirkung wegen, eines Stückes dünnen Stanniols von 1″$\frac{1}{3}$ breit, welches an dem hinteren Theile des Reibers befestigt war, und nicht ganz bis auf den vorderen Rand reichte. Zwischen dem Taft und dem Stanniol wurde ein seidener Lappen, welcher nach der Rundung der Kugel sich gut anlegte und fast bis zu den Spitzen des Collectors reichte, festgemacht. Um das Reibzeug gegen das Glas zu drücken, bediente ich mich der Einrichtung, die Voigt (Fischer's physikalisches Wörterbuch, Th. 2 S. 72) vorgeschlagen hat, welche den, bei solchen Untersuchungen sehr wichtigen Vortheil gewährt, daſs man den Druck, durch Auflegen eines gewissen Gewichts, immer gleich erhalten kann. Der Conductor war noch kleiner als bei meiner Zeugmaschine, ruhte auf überfirniſsten hölzernen Stäben isolirt, und sog die Elektricität durch drei Spitzen ein.

Versuch 10. Nachdem diese Maschine lange im geheizten Zimmer gestanden, wo die Temperatur 13° $\frac{1}{2}$ und

die Feuchtigkeit 62° war, versuchte ich ihre Wirkung mit einem Drucke von zwei Pfund. Die Funken waren 7‴ lang, und die kleine Ladungsflasche wurde durch 24 Umdrehungen der Kugel auf 24° des Quadrantenelektrometers geladen. Gleich darauf wurde die ganze Maschine in das kalte Nebenzimmer, wo das Thermometer 6° $\frac{1}{3}$ und das Hygrometer ungefähr 79° angab, gebracht. Die Stärke der Elektricität war anfangs dieselbe, nur die Funken $\frac{1}{2}$‴ kürzer, aber nach einer Viertelstunde war die Schlagweite nur 4‴ und die Ladungskraft 20° (bei 24 Umdrehungen). Nach einer Stunde war die Wirkung der Maschine so weit geschwächt, daſs die Funken nur 2‴ $\frac{1}{2}$ und die Ladungskraft 12° war. Die Isolirung war noch sehr gut, und selbst das Glas hatte keine merkbare Feuchtigkeit angezogen. Eine Weile nachher, als die Maschine noch schwächer wirkte, setzte ich die Umdrehung längere Zeit fort, wodurch die Kraft nach und nach vermehrt wurde. Zuletzt war die Ladungskraft 28°, also gröſser als im trocknen Zimmer, die Schlagweite dagegen überstieg nicht 5‴. Dieses Zunehmen der Wirkung einer Glasmaschine in feuchter Luft bei fortgesetztem Elektrisiren, ist ein sehr gewöhnliches Phänomen, konnte aber hier nicht dadurch erklärt werden, daſs das Glas durch die Reibung etwas wärmer und folglich trockner ward. — Nach zwei Stunden hatte die Kraft so sehr abgenommen, daſs der Conductor kaum einen Funken geben konnte. Ich untersuchte dann das Glas, und fand, daſs es hinlänglich gut isolirte, um starke Elektricität annehmen zu können; um aber nicht die Erregung gröſser zu machen, wurde die Kugel nur einige Mal umgedreht. Nachher nahm ich den Reiber ab und lieſs ihn 5 Minuten im warmen Ofen liegen. Nach dieser Zeit wurde er wieder auf seine Stelle gebracht. Die Maschine wirkte augenblicklich so stark, daſs die Funken 5‴ und die Ladungskraft 25° war.

Versuch 11. Die Maschine stand die Nacht über

im kalten Zimmer, wo die Temperatur 6° ½ war, und der Feuchtigkeitsgrad, wegen des östlichen Windes, nur 76° betrug. Sie wirkte stärker als gestern, doch waren die Funken nicht 1‴ lang. Das Glas isolirte so gut, dafs es einen Faden mehrere Secunden nach der Elektrisirung anzog. Um zu sehen in wie weit der seidene Lappen (welcher, wie ich gefunden habe, einen bedeutenden Einflufs auf die erregte Elektricität hat) bei vorigem Versuch zu der gröfseren Wirkung des Reibens nach der Erwärmung beitrug, machte ich nun das Stanniol los, und hielt dieses über das Feuer, während der seidene Lappen und der Reiber selbst in der feuchten Luft blieben. Nachdem der Stanniolstreif wieder an seiner vorigen Stelle befestigt war, wirkte die Maschine so viel stärker, dafs die Schlagweite 3‴ und die Ladungskraft 12° war. Ich wiederholte den Versuch einige Stunden nachher, als die Maschine wieder schwächer wirkte, mit fast demselben Erfolge.

Diese wenigen Versuche sind nicht hinreichend, um daraus etwas mit Sicherheit zu schliefsen. Soviel scheint mir aber doch ausgemacht, dafs die Wirkung einer Glasmaschine in trockner Luft verstärkt und in feuchter vermindert wird, ohne dafs die Feuchtigkeit selbst dabei auf irgend eine Weise mitwirkt. Daraus scheint nun zu folgen, dafs die Umgebung von feuchter Luft überhaupt die Körper minder geschickt mache, Elektricität durch Reibung zu erregen; doch wird die Erregung einer Glasmaschine, wenn sie auch anfangs noch so schwach war, durch fortgesetzte Reibung sehr verstärkt, und darin liegt der eigentliche Vorzug einer Glasmaschine vor einer Zeugmaschine. — Es war meine Absicht, die Versuche mit Glasmaschinen fortzusetzen, ich sah mich aber genöthigt sie zu unterbrechen, weil die Luft fortwährend trockner wurde.

Wir kommen jetzt auf unsere frühere Frage zurück: Was ist die Ursache, dafs die Erregung der Elektricität

durch Reibung in feuchter Luft geschwächt wird. Ich mufs gestehen, dafs ich, alles Nachdenkens und Experimentirens ungeachtet, kaum etwas Befriedigendes hierüber sagen kann. Soviel ist einzusehen, dafs die wirkende Ursache von einem in der Atmosphäre thätigen Stoffe herrührt. Dieser Stoff mufs entweder ein Ponderabile oder Imponderabile seyn. Gehörte er zu jener Klasse, so könnte man keinen andern Körper in Verdacht haben, als das Wasser der Atmosphäre. Jetzt aber haben wir dargethan, dafs dieses weder im gasförmigen Zustande als Leiter, wie man sonst glaubte, die Zerstreuung der Elektricität beschleunigt, noch als flüssiges Wasser, welches von dem geriebenen und reibenden Körper angezogen wird, die Erregung selbst hemmt. Will man also nicht annehmen, dafs die Feuchtigkeit der Luft in einer ganz unbekannten Weise auf andere Körper wirke, bleibt nichts Anderes übrig, als die blofse Berührung des Wassergases und des reibenden Körpers als Ursache der hervorgebrachten Wirkung anzusehen. Zwar kann man viele Beispiele sowohl aus der Chemie als aus der Lehre von der Berührungselektricität anführen, welche dafür sprechen, dafs die blofse Berührung der Körper deren Eigenschaften verändert; wir werden aber bald sehen, wie wenig wahrscheinlich eine solche Muthmafsung hier sey. Ohne zu erwähnen, wie paradox es erscheinen müsse, dafs das wenige Wassergas, welches das Reibzeug und den Nichtleiter berührt, einen so mächtigen Einflufs äufsern sollte, während das flüssige Wasser, welches bisweilen in viel gröfserer Menge von dem Reibzeuge angezogen wird, ganz und gar nicht wirkt (Versuch 6), so haben wir auch andere Gründe, warum das Wassergas schwerlich eine solche Wirkung hervorbringen kann; denn wenn diefs der Fall wäre, würde es wohl im Verhältnifs seiner Menge wirken. Diefs ist aber keineswegs der Fall, denn die Erregung der Elektricität wird desto schwächer, je näher die Feuchtigkeit der Luft ihrem Maxi-

mum kommt, wenn auch die wirkliche Menge dieselbe ist. Wenn z. B. die Luft eines Zimmers bei 10° Temperatur sehr feucht ist, wird eine Zeugmaschine hier, wenn auch die Isolirung gut ist, nur sehr schwach wirken. Wird dann die Temperatur, z. B. durch Heizen, auf 20° erhöht, so steigt das Hygrometer bedeutend und die Elektrisirmaschine wird weit stärkere Elektricität erregen, obgleich der wirkliche Gehalt der Luft an Wassergas eher gröfser als kleiner ist, weil die Abdampfung vermehrt worden. Auf der anderen Seite ist es wohl möglich, dafs das Wassergas in Berührung mit der Reibfläche kommen kann, wenn die Reiber fest gegen einander geschraubt sind, und sie zugleich durch Einlegen warmer Metallstäbe in einer höheren Temperatur gehalten sind, und doch nimmt die Kraft der Maschine fast eben so schnell ab, als wenn die feuchte Luft freien Zutritt hatte. Es scheint also nicht eine genaue Berührung der feuchten Luft nothwendig seyn, um auf das Reibzeug zu wirken, sondern blofs eine nähere Umgebung. Aus diesen Gründen erklärt sich auch, warum eine starke Anhauchung des Pelzwerks in trockner Luft dessen Kraft, Elektricität zu erregen, nicht vermindert, denn die feuchte Luft, welche auf die Haare wirkt, ist hier sehr eingeschränkt und auf allen Seiten von trockner Luft umgeben. Man könnte vielleicht einwenden, dafs die Berührung der feuchten Luft mit dem Zeuge die Erregung im ersteren Falle schwäche; es verhält sich aber nicht so, denn die Wirkung der feuchten Luft auf das Zeug ist weit geringer als auf das Pelzwerk, und die erloschene Kraft erwacht wieder, wenn nur dieses erwärmt wird. Eben so wird, wenn man ein Kohlenfeuer auf das an der Maschine befestigte Reibzeug, wirken läfst, die Erregung bedeutend stärker seyn, obgleich die Reibfläche fast gar nicht mit trockner Luft in Berührung kommen kann [1]).

1) Ich habe auch versucht den unmittelbaren Einflufs des Kohlenfeuers auf das Reibzeug oder den Nichtleiter durch ein dünnes

Nachdem es also erwiesen ist, dafs das Wassergas der Atmosphäre schwerlich die schnelle Abnahme der Wirkung einer Elektrisirmaschine in feuchter Luft bewirken kann, ist man genöthigt, die Ursache unter den Imponderabilien zu suchen. Dafs weder Wärme an und für sich, noch der Lichtstoff als Hauptursache angesehen werden könne, ist schon ausgemacht, und dafs Magnetismus hier thätig seyn sollte, hat man keinen Grund zu glauben. Unter den bekannten Imponderabilien bleibt also blofs die Elektricität selbst zurück. Und sollte auch nicht die freie Elektricität der umgebenden Luft, deren Menge durch die stärkere oder schwächere Verdampfung des Wassers gröfser oder kleiner ist, auf die Erregung der Elektricität durch Reibung Einflufs haben können? Diefs wird aber ganz und gar nicht wahrscheinlich, denn die Elektricität, welche durch Verdampfung im Zimmer entsteht, ist so schwach, dafs sie nur mit dem Multiplicator dargestellt werden kann; dafs aber eine weit stärkere Elektricität, mit welcher die Luft bisweilen bei starker Elektrisirung geschwängert wird, der Erregung nicht viel schadet, ist bekannt.

Also giebt es keine bekannten, weder wägbaren noch unwägbaren Stoffe, welche hier als wirkende Ursache angegeben werden können, und wir sind daher genöthigt zu einem noch unbekannten Imponderabile unsere Zuflucht zu nehmen. Aber auf welche Weise sollte dieses wirken, und warum sollte dessen Einflufs mit der Feuchtigkeit der Luft im Verhältnifs stehen? Ich habe immer beobachtet, dafs eine Zeugmaschine, nachdem sie in feuchte Luft gebracht worden, nach und nach, und sehr regelmäfsig an Kraft verliert, bis sie endlich ihr Minimum er-

Brett zu unterbrechen, habe aber gefunden, dafs die Wirkung dadurch gehemmt wird.

reicht hat, und hieraus scheint zu folgen, dafs etwas aus der Atmosphäre in das Reibzeug und den Nichtleiter allmälig eindringt. Wir können annehmen, dafs der unbekannte Stoff, auf eine ähnliche Weise wie das hygroskopische Wasser oder der Wärmestoff, in das Reibzeug eindringt. Dazu mufs er ein beständiger Begleiter des Wassergases seyn und auf eine ähnliche Weise wie dieses erzeugt werden. Er mufs also in dem flüssigen Wasser selbst enthalten seyn, und dieselbe Kraft, welche jenes in Gas verwandelt, mufs auch diesen in einen expansiblern Zustand versetzen. Gleich dem Wassergase mufs also seine Tension mit der Temperatur zu- und abnehmen, und die Körper müssen, bei übrigens gleichen Umständen, mehr oder minder davon enthalten, je nachdem sie wärmer oder kälter sind. Hiemit stimmt aber die Erfahrung nicht überein, denn wir haben bewiesen, dafs die höhere Temperatur des Pelzwerks *allein* dessen Fähigkeit, Elektricität zu erregen, nicht wieder herstellen kann. Wollte man aber annehmen, dafs der unbekannte Stoff nicht durch Wärme aus dem Wasser ausgetrieben wird, sondern durch eine gewisse Verwandtschaft zu diesem, der Abdampfung desselben folgt, so mufs man auch annehmen, dafs diese Verwandtschaft mit der Tension des Wassergases zu- und abnimmt, und folglich von der Anziehung gewisser Körper mehr oder weniger leicht überwunden wird. Hier aber stofsen wir wieder auf Widersprüche, denn wenn die Verwandtschaft des unbekannten Stoffes und des Wassergases am Geringsten ist an dem Punkte, wo dieses in flüssiges Wasser übergeht, so wird sie wohl noch geringer seyn im flüssigen Wasser selbst, und dann müfsten Pelzwerke, welche viel hygroskopisches Wasser enthalten, gar keine Elektricität erregen, welches gegen die Erfahrung streitet.

Es ergiebt sich also, dafs, auf welche Weise wir auch eine Erklärung versuchen, wir doch immer auf Widersprüche stofsen, wie es gewöhnlich der Fall ist, wenn

wir zu tief in die Geheimnisse der Natur eindringen wollen. Wäre es aber möglich durch fortgesetzte Beobachtungen zu beweisen, daſs die Stärke der erregten Elektricität in keinem nothwendigen Zusammenhange mit dem Wassergase der Atmosphäre stehe, so würde gewiſs die Erklärung näher liegen. Zwar habe ich sehr oft beobachtet, daſs die Wirkung der Zeugmaschine bei gleichem Hygrometerstande und Wärmegrad nicht immer dieselbe ist, aber dieſs beweist vielleicht nicht mehr, als daſs auch andere Einflüsse hier einwirken. Daſs übrigens ganz fremde atmosphärische Verhältnisse auf die Erregung der Elektricität durch Reibung Einfluſs haben, ist sehr wahrscheinlich, und wird durch Dessaignes Versuche [1]) bestätigt, welcher in einer ganz trocknen Luft gefunden hat, daſs die Wirkung einer kleinen Elektrisirmaschine derselben Veränderlichkeit unterworfen ist, wie in freier Luft. Diese Erfahrung scheint jedoch mit meinen Versuchen nicht gut übereinzustimmen, und ich habe mir vorgesetzt, mich von deren Wahrheit selbst zu überzeugen.

Wollen wir daher über diesen Gegenstand etwas Befriedigendes erfahren, wird die Anstellung einer gröſseren Menge von Versuchen unter verschiedenen Umständen nothwendig, und wenn ich Gelegenheit finde, werde ich nicht unterlassen diese Untersuchung fortzusetzen.

XXXVII. *Ueber das chemisch verschiedene Verhalten quantitativ verschieden zusammengesetzter Stoffverbindungen gegen das Sonnenlicht; vom Prof. G. Suckow in Jena.*

Daſs besonders acide Stoffe in ihrem Conflicte mit (relativ und absolut) nicht aciden Elementen es sind, wel-

1) Gilbert's Annalen, Bd. XLVIII S. 46.

che durch das Sonnenlicht chemisch leicht afficirt werden, diefs habe ich bereits in meinem Buche: *Die chemischen Wirkungen des Lichtes*, *Darmstadt* 1832, ausgesprochen, und durch eine grofse Reihe von Thatsachen begründet. Daselbst bezeichnete ich von den aciden Elementen vorzugsweise zwei, welche sich durch ihre Empfindlichkeit gegen das Licht auszeichnen, und daher vielen ihrer Verbindungen grofse Veränderlichkeit ertheilen, *Sauerstoff* und *Chlor*. Zwar giebt es aufser ihnen noch mehrere Elemente, als *Brom* und *Jod*, deren Verbindungen durch's Licht ebenfalls mannigfache Veränderungen erleiden, und in jeder Hinsicht jenen einzuverleiben sind; da sie aber weniger allgemein sind und ihre Verbindungen im Totalwesen den Chlorverbindungen sich analog verhalten, so können sie auch dem Chlor untergeordnet werden.

Dafs dergleichen Verbindungen nach den verschiedenen Stufen, in welchen der Sauerstoff oder das Chlor mit einem und demselben, weniger oder durchaus nicht aciden Elemente vereinigt ist, *ceteris paribus* keine gleiche, sondern eine gröfsere oder geringere Empfindlichkeit gegen das Licht zeigen müssen, läfst sich wohl vermuthen.

Angezogen durch das noch Unentschiedene solcher Verhältnisse, bemühte ich mich seit dem Erscheinen meiner eben erwähnten Darstellung fortwährend, viele Verbindungen, in welchen der Sauerstoff so wie das Chlor in verschiedenen Quantitäten mit einem und demselben Radicale vereinigt ist, in dieser Rücksicht experimentirend zu prüfen, um mich von ihren wahren Eigenthümlichkeiten mit aller Bestimmtheit zu überzeugen, und der Erfolg entsprach meinen Erwartungen vollkommen.

Weil jeder zur genauen Erörterung solcher Verhältnisse dienende Beitrag einigen Werth haben dürfte, so wird eine nähere Bestimmung der Ergebnisse aus meinen Versuchen nicht überflüssig seyn. Folgende Substanzen sind es, mit welchen ich experimentirte:

I. *Blei* und *Sauerstoff.*

a) *Bleihyperoxyd* ($=\ddot{\mathrm{P}}\mathrm{b}$) wird nach einem acht Tage lang anhaltenden Auffallen der Sonnenstrahlen heifser Julitage so grofser Sauerstoffmenge beraubt, dafs dadurch Mennige entsteht.

b) Die reine, namentlich durch rothes Eisenoxyd und Ziegelmehl nicht verfälschte, aus feingeriebenem, gelbem Bleioxyde durch Glühen dargestellte *Mennige* (nach der gewöhnlichen Ansicht $=\dddot{\mathrm{P}}$)[1]), welche zu gleicher Zeit und gleich anhaltend, als die vorige Verbindung, dem Sonnenscheine ausgesetzt wurde, erlitt in ihrer eigenthümlichen rothen Farbe eine nur bei genauer, mit einem dem Lichte nicht ausgesetzt gewesenen Theile desselben Präparats angestellten Vergleichung wahrnehmbare Veränderung; eine Veränderung, welche offenbar in einem nur äufserst geringen Verluste an Sauerstoff besteht.

c) Am *gelben Bleioxyde* ($=\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}$), welches dieselbe Zeit hindurch dem hellen Sonnenscheine ausgesetzt gewesen war, liefs sich durchaus keine Metamorphose der Substanz, welche eine angemessene Metamorphose der farbi-

1) Indefs dürfte es sehr in Zweifel zu stellen seyn, ob für die Zusammensetzung dieser und ähnlicher Oxyde dergleichen Proportionen vorausgesetzt werden können. Denn der Umstand, dafs die Mennige, im Conflicte mit einer Sauerstoffsäure, in Bleioxyd ($=\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}$) und Bleihyperoxyd ($=\ddot{\mathrm{P}}\mathrm{b}$) zerfällt, und jenes mit der Sauerstoffsäure eine salzartige Verbindung eingeht, dieses aber kraft seiner Unauflöslichkeit in dergleichen Säuren, rückständig bleibt; dieser Umstand spricht deutlich gegen die Annahme einer binären Sauerstoffverbindung der Mennige; und man wird leicht darüber einverstanden seyn, dafs dann Mennige lediglich als eine salzartige, binärgegliederte Verbindung, als $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\ddot{\mathrm{P}}\mathrm{b}$ angesehen werden könne. Und hiernach ist man wohl zu der Annahme berechtigt, dafs auch dem Manganoxyde nicht die Formel $\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$, sondern die Formel eines binärgegliederten Salzes, eines Salzes $=\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\ddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$, zukomme.

gen Eigenschaften hätte zur Folge haben müssen, entdecken.

Dafs nun das Verhältnifs der Wirksamkeit, welches jetzt in einer nur partiellen Reduction sich geltend machte, dann potenzirter, aber in ganz analoger Weise auftreten müsse, sobald man die Intensität des gewöhnlichen Sonnenlichts durch eine Linse erhöht, wird man erwarten können. Und so verhält es sich auch in der That; es erfolgt durch solche Concentration in jenen sämmtlichen drei Bleioxyden vollkommene Reduction, aber die Dauer dieses Processes wächst auch bei abnehmender Oxydationsstufe des Bleies von den niederen, durch die mittleren auf die höheren Grade. Erst eine Linse, welche bei übrigens gleichem Umfange eine um das Zweifache kürzere Brennweite, als die beim Bleihyperoxyd und bei der Mennige angewandte hat, hält mit derselben gegen das gelbe Bleioxyd in dieser Rücksicht gleichen Schritt.

II. *Quecksilber* und *Sauerstoff*.

a) Das rothe, glänzende, nur in Salpetersäure lösbare, mit destillirtem Wasser befeuchtete *Quecksilberoxyd* (=$\dot{Hg}$) wird sowohl durch farbloses als auch durch violettes und blaues, nicht aber durch rothes Sonnenlicht, nach Verlauf von acht Tagen in der Weise zersetzt, dafs theils regulinisches Quecksilber, theils Quecksilberoxydul rückständig bleibt.

b) Behandelt man das olivenschwarze *Quecksilberoxydul* (=$\dot{Hg}$) auf dieselbe Weise mit Wasser und setzt es ebenfalls oben genannten Beleuchtungsarten aus, so erfolgt zwar auch Zersetzung, indefs bei weitem langsamer als im vorhergehenden Falle; und die Producte der Zersetzung sind dann bei dieser niederen Oxydationsstufe, wie auch schon Seebeck fand, nicht regulinisches Quecksilber und Sauerstoff, sondern regulinisches Quecksilber und rothes, durch Verbindung des dabei ausgeschiedenen Sauerstoffes mit einem nicht reducirten Theile des Quecksilberoxyduls, welches die untere Schicht bildete, entstan-

denes Quecksilberoxyd. Erhöht man jedoch durch eine Linse die Intensität des Sonnenlichtes, so wird nicht allein auch auf der Oberfläche aller Sauerstoff vom Quecksilber abgeschieden, sondern die totale Reduction pflanzt sich von da aus bald krebsartig selbst in die ganze Masse fort.

III. *Gold* und *Sauerstoff.*

a) Ein Gran des nach **Pelletier** aus einer erwärmten Auflösung des Goldchlorids durch reine, im Ueberschusse angewandte Magnesia gefällten und nach der Fällung durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure dargestellten wasserfreien *Goldoxyds* ($=\dddot{\mathrm{Au}}$), etwa drei Tage hindurch dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, zerfällt in metallisches Gold und in Sauerstoff.

b) Von dem durch Behandlung des Goldchlorürs mit einer Lauge von kaustischem Kali erhaltenen grünen *Goldoxydul* ($=\dot{\mathrm{Au}}$) erlitt, nach dem Colorit zu urtheilen, selbst binnen zehn sonnenhellen Tagen derselben Jahreszeit, sogar die geringe Quantität von einem halben Gran, keine Veränderung.

IV. *Chlor* und *Sauerstoff.*

a) *Chlorichte Säure* ($=\dddot{\bar{\mathrm{Cl}}}$). Dafs diese gasförmige Säure durch das Sonnenlicht, wenn auch nicht in dem Grade und mit der Heftigkeit als durch eine Wärme von 76° bis 80° R., in Chlorgas und Sauerstoffgas leicht zersetzt wird, diefs ist eine durch viele Versuche bewährte Thatsache. Soviel scheint aber auch durch die von mir wiederholt angestellten Versuche ausgemacht, dafs, wofern die Säure dem schiefen, unter einem Winkel von 20° bis 40° auffallenden Morgensonnenlichte ausgesetzt ist, alsdann die Zersetzung derselben weit rascher erfolgt, als bei späterer, unter einem gröfseren Winkel auffallender Beleuchtung.

b) Läfst man auf das *Chloroxyd* ($=\dot{\bar{\mathrm{Cl}}}$) ebenfalls das Morgensonnenlicht auffallen, so erfolgt eine nur äu-

fserst langsame Zersetzung. Erst bei einer bis zu 45° erhöhten Sonnenwärme beobachtete ich jedesmal eine von Detonation und Feuerentwicklung begleitete Trennung dieser Verbindung in ihre Bestandtheile.

V. *Stickstoff* und *Sauerstoff*.

a) *Salpetersäure* (= $\dddot{N}$). Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die gelbe oder rothe rauchende Salpetersäure eine Mischung von eigentlicher, also farbloser Salpetersäure und salpetrichter Säure ist. Letztere scheidet sich in Gestalt rother Dämpfe von der Salpetersäure ab, sobald die Mischung gelinde erhitzt oder mit atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt wird. In der chemisch reinen, von salpetrichter Säure freien, farblosen Säure tritt dagegen diese Färbung wiederum ein, sobald sie in farblosen Glasgefäfsen, welche auch hinter violetten oder blauen Glastafeln stehen können, einige Tage lang den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt ist, wobei also das Licht die Bildung von salpetrichter Säure, also eine Zersetzung in der Salpetersäure herbeiführt, eine Zersetzung, welche freilich nur partiell ist, wobei zugleich der dem zu salpetrichter Säure reducirten Theile der Salpetersäure früher noch zugehörige Sauerstoff frei wird.

b) *Salpetrichte Säure* (= $\dddot{N}$) behauptete sich, in einem zugeblasenen Glasrohre dem Sonnenlichte drei Wochen hindurch, bei gewöhnlicher Temperatur, ausgesetzt, aus der Constanz der Farbe zu schliefsen, ganz unverändert.

c) Vier Cubikzoll *Stickstoffoxydgas* (= $\dot{N}$), welche sich in einer farblosen Glaskugel befanden, erlitten selbst nach 18 tägiger Bestrahlung keine Zersetzung; 3 Cubikzoll davon wurden noch gänzlich und mit grofser Begierde von einer Eisenvitriolauflösung braun absorbirt. Der eine noch übrige Cubikzoll bildete, mit der atmosphärischen Luft in Berührung gesetzt, einen rothen Dampf.

d) Zwölf Cubikzoll des aus salpetersaurem Ammo-

niak dargestellten, und in einer mit Quecksilber gesperrten farblosen Glasröhre gefüllten *Stickstoffoxydulgases* (=$\dot{N}$) hatten sich nach Verlauf von sechzehn Tagen am Sonnenlichte unverändert behauptet; das Gas zeigte noch seinen eigenthümlichen angenehmen Geruch und süfslichen Geschmack.

VI. *Quecksilber* und *Chlor.*

a) Die wäfsrige Auflösung des nicht mit Quecksilberchlorür vermischten *Quecksilberchlorids* (=$Hg\,Cl$) wird schon nach viertägiger Bestrahlung partiell reducirt, und zwar zu Quecksilberchlorür unter Bildung von Salzsäuregas und gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff aus dem Wasser.

b) Setzt man dagegen das selbst in Wasser befindliche Quecksilberchlorür (=$Hg\,Cl$) acht Tage hindurch den Sonnenstrahlen heifser Sommertage aus, so erleidet diese Verbindung allerdings auch eine, und zwar zunächst durch ein Dunklerwerden der Farbe sich offenbarende Veränderung, respective Zersetzung, eine genaue Betrachtung dieser Veränderung läfst jedoch sehr leicht erkennen, dafs sie nur ganz oberflächlich sey.

VII. *Eisen* und *Chlor.*

a) Zwei Drachmen des in Wasser aufgelösten und zuerst mit Schwefeläther behandelten, sodann von seinem Wasser befreiten und mit Weingeist vermischten goldgelben *Eisenchlorids* (=$Fe\,Cl^3$) werden in gut verschlossenen Gläsern sowohl vom farblosen, als auch vom violetten und blauen Sonnenlichte schon binnen drei Viertelstunden unter Abscheidung des dritten Theils seines Chlors, welcher an den Doppelt-Kohlenwasserstoff des Aethers tritt (wodurch Eisenchlorür und Chloräther entstehen), seiner goldgelben Farbe beraubt.

b) Eine Auflösung der schön hellgrünen Krystalle des Eisenchlorürs ($Fe\,Cl$) in 7 Theilen Weingeist, mit Schwefeläther versetzt und in ebenfalls 2 Drachmen haltige wohl verschlossene Gläser an verschiedenen, theils

dem farblosen, theils auch dem violetten und blauen Sonnenlichte ausgesetzten Orten aufbewahrt, wurde selbst binnen sechzehn Stunden nicht merklich entfärbt.

VIII. *Wasserstoff* und *Chlor.*

Läfst man *gleiche* Volumina Chlor- und Wasserstoffgas in wasserhellen Glasgefäfsen zusammentreten und setzt diese beiden Gase verschiedenen Beleuchtungsarten aus, so werden wir finden, dafs sie sich gegen alle Beleuchtungsarten nicht auf gleiche Weise verhalten. Bei farblosem so wie violettem und blauem Sonnenlichte durchdringen sich beide Gasarten augenblicklich mit einer starken Explosion zu Salzsäure; am gewöhnlichen Tageslichte oder bei rother, grüner, selbst auch nur bei grünlicher Beleuchtung des sonst chemisch stark wirkenden Morgensonnenlichts findet die Verbindung nur langsam und ohne Verpuffung statt. Werden endlich beide Gasarten vom orangefarbigen oder selbst auch vom hellblendenden gelben Sonnenlichte getroffen, so erfolgt nicht einmal eine verpuffungslose Verbindung derselben.

Wie ganz anders verhalten sich nun diese beiden Gasarten, wenn unter ihnen das Chlor vorherrschend ist; wenn Chlor- und Wasserstoffgas etwa in dem Verhältnisse von 3:2 oder vielmehr in dem Verhältnisse von 2:1 zusammentreten! Denn während vorhin nur bei blendender Sonnenbeleuchtung farbloser und violetter oder blauer Art die mit Verpuffung begleitete Verbindung beider Gase erfolgte, so explodiren hier beide Gase schon bei dem durch Wolken gedämpften Sonnenlichte und bei grüner Beleuchtung, wie man diese durch gewöhnliche Arzeneigläser kann auffallen lassen; ja sie detoniren augenblicklich auch in dem Falle, wenn sie purpurrothen Strahlen (wenn auch nicht des Morgenlichtes) ausgesetzt sind.

Es fragt sich nun aber, wie das aus jenen unvereinbaren Verhältnissen hervorgehende Dilemma zu lösen sey. Gelöst wäre es, wenn sich nämlich beide Processe auf

Bildungen wesentlich verschiedener Stoffe zurückführen liefsen, wozu wohl jeder Unbefangene geneigt seyn mufs, wenn man sich erinnert, dafs zur Bildung von Salzsäure nur gleiche Volumina jener beiden Gasarten erforderlich sind, im letzten Falle aber ungleiche Volumina Antheil am Processe haben. Allein hiergegen spricht schon der Umstand, dafs eben im letzten Falle eine kleine Quantität Wassers, welche ich in das bei einer Verpuffung unverletzt gebliebene Glas eintreten liefs, Salzsäure schnell absorbirt hatte, und dabei alles überschüssige Chlor rückständig geblieben war. Da somit beide Processe die Bildung desselben Stoffes betroffen, da beide Processe Salzsäurebildungsprocesse sind, so wird man kein Bedenken tragen, in der durch Ueberschufs an Chlor potenzirten Acidität den Grund der erhöhten Empfindlichkeit der Gasverbindung zu finden.

Und was ist nun wohl natürlicher, als von diesen und allen übrigen eben angeführten Thatsachen auf das Endresultat geleitet zu werden, *dafs das Afficirtwerden quantitativ - verschieden zusammengesetzter Sauerstoff- und Chlorverbindungen durch's Sonnenlicht proportional sey dem Oxydations- und Chlorisationsgrade solcher Verbindungen!*

XXXVIII. *Ueber das Arseniknickel von Riegelsdorf in Hessen; von J. C. Booth aus New York.*

In dem XXV. Bande dieser Annalen, S. 491, findet sich die Beschreibung eines Arseniknickels von Schneeberg in Sachsen, welches eine höhere Arsenikverbindung als die gewöhnlich vorkommende, nämlich das Kupfernickel, ist. Nach der Analyse nach Hofmann besteht es aus:

Nickel	28,14
Arsenik	71,30
Wismuth	2,19
Kupfer	0,50
Schwefel	0,14
	102,27.

Das Verhältnifs, in welchem die Gewichtsmengen von Nickel und Arsenik in dieser Verbindung stehen, ist dasselbe wie von 1 Atomgewichte Nickel zu 2 Atomgewichten Arsenik. Die chemische Formel wird daher durch $Ni As^2$ bezeichnet.

Eine ganz ähnliche Verbindung hat sich auch in der neueren Zeit auf den Kobaltgruben von Riegelsdorf in Hessen gefunden; sie unterscheidet sich nur davon, dafs sie einige Procente Kobalt enthält, die in dem Arsenikerze von Schneeberg fehlen. Dieses Arseniknickel kommt meistentheils nur derb und mit schaligen Schwerspath gemengt vor, der die Gangmasse der Riegelsdorfer Gänge bildet. Es hat feinkörnige Zusammensetzungsstücke, wo es aber an Schwerspath gränzt ist es gewöhnlich krystallisirt. Der Schwerspath läfst sich leicht von den Krystallen des Arseniknickels mit einem Messer wegsprengen, die Krystalle, die man dadurch entblöfsen kann, sind Hexaëder mit abgestumpften Kanten und Ecken, also Combinationen des Hexaëders mit dem Octaëder und Dodecaëder, haben daher dieselbe Form wie die des Speiskobalts, mit welchem sie auch aus einer gleichen Anzahl Atome bestehen und isomorph sind. Die Krystalle sind einige Linien grofs, ihre Flächen glatt und glänzend. Aufserdem findet sich aber das Mineral noch mit stänglichen Zusammensetzungsstücken, die parallelstänglich und einen halben bis drei Zoll lang sind. Sie bilden gerade oder krumme Lagen von gleicher Mächtigkeit, wie die Länge der stänglichen Stücke, die die körnige Masse durchziehen. Wo diese stänglichen Zusammensetzungs-

stücke den Schwerspath berühren, sind sie an den Enden mit Krystallflächen begränzt, und laufen in Hexaëderecken aus. Diese stänglichen Zusammensetzungsstücke bei einem Minerale, das zum regulären Krystallisationssystem gehört, sind bemerkenswerth.

Die Farbe dieses Arseniknickels ist zinnweifs mit einem Stich in's Blaugraue. Die Farbe ist etwas dunkler als bei dem Arseniknickel von Schneeberg.

Vor dem Löthrohr im Kolben wie auf der Kohle giebt es viel Arsenik und schmilzt zu einer spröde bleibenden Metallkugel. Die geröstete Metallkugel giebt, mit Borax zusammengeschmolzen, ein blaues Kobaltglas. Klopft man aber das Metallkorn von dem umgebenden Glase ab, und schmilzt es mit Phosphorsalz zusammen, so erhält man die Reaction des Nickels, ein nelkenbraunes durchsichtiges Glas in der äufseren, ein braunes undurchsichtiges Glas in der inneren Flamme. Hat man das geröstete Metallkorn nicht mit hinreichendem Borax geschmolzen, so erhält man wohl noch bei der Behandlung mit Phosphorsalz ein blaues Glas, man mufs dann die Schmelzung mit Borax von Neuem vornehmen.

Zur Analyse wurden möglichst reine Stücke ausgesucht. 0,8028 Grammen wurden gepulvert, mit dem 10-fachen Gewichte eines Gemenges von gleichen Theilen Salpeter und kohlensaurem Natron gemengt und im Platintiegel geglüht. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser digerirt und filtrirt; der Rückstand mit dem Filtrum wurde getrocknet und das Filtrum desselben verbrannt, darauf in Salzsäure aufgelöst und mit Schwefelsäure versetzt, wodurch etwas schwefelsaurer Baryt gefällt wurde, der von dem Schwerspath herrührte, welcher mit dem Mineral so fein gemengt war, dafs er in den zur Analyse genommenen Stücken mit dem Auge kaum wahrgenommen werden konnte. Sein Gewicht betrug 0,0611 Grm., das des reinen Minerals also nur 0,7417 Gran.

Die Auflösung, aus der der schwefelsaure Baryt gefällt war, wurde mit vielem Salmiak versetzt, darauf etwas Ammoniak hinzugefügt, wodurch etwas Eisenoxyd gefällt wurde, dessen Gewicht 0,0348 Grm. betrug.

Nickel und Kobalt wurden darauf nach der Methode von Laugier getrennt, da mir die von Phillips nicht gelingen wollte. Das erhaltene Nickeloxyd wog 0,1954 Grm. Hiervon wurde ein Theil mit Wasserstoff reducirt, und danach die ganze Menge des Metalls zu 0,1538 Grm. bestimmt. Das oxalsaure Kobaltoxyd einen Augenblick stark geglüht, gab 0,025 Metall. Das Arsenik wurde bei dieser Analyse nach dem Verlust bestimmt, bei einer zweiten Analyse, wo ich das Mineral in Salpetersäure auflöste, habe ich das Arsenik durch Fällung mit Schwefelwasserstoff direct bestimmt, und eine fast ganz gleiche Menge erhalten.

Nach der angeführten Analyse besteht das Arseniknickel von Riegelsdorf

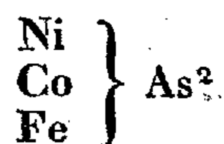
	in 0,7417 Grammen,	oder in 100 Theilen aus:
Nickel	0,1538 - - -	20,74 - -
Kobalt	0,0250 - - -	3,37 - -
Eisen	0,0241 - - -	3,25 - -
Arsenik	0,5388 - - -	72,64 - -
	0,7417	100,00.

Berechnet man den Arsenikgehalt nach der Capacität der in dem Arseniknickel enthaltenen Metalle für Arsenik, indem man annimmt, dafs dieselben als Biarseniete in der Verbindung enthalten sind, so findet man 70,43 Procent Arsenik, indem

20,74	Nickel aufnehmen als	$NiAs^2$	52,84	Arsenik
3,37	Kobalt - -	$CoAs^2$	8,58	-
3,25	Eisen - -	$FeAs^2$	9,01	-
			70,43.	

Der auf diese Weise bestimmte Arsenikgehalt weicht

von dem oben angegebenen zwar um etwas mehr als 2 Procent ab; da aber dieser offenbar etwas zu grofs ist, indem er noch den bei der Analyse unvermeidlichen Verlust mit enthält, so kann man wohl annehmen, dafs die chemische Formel für das Mineral sey:



$$\left.\begin{matrix}Ni\\Co\\Fe\end{matrix}\right\} As^2.$$

oder wenn man die kleinen Mengen von Cobalt und Eisen nicht berücksichtigt:



$$NiAs^2.$$

XXXIX. *Krystallform des Eises.*

Vor vielen Jahren fand Brewster bereits, dafs das Eis ein das Licht doppelt brechender Körper sey, dafs es eine einzige optische Axe besitze, und dafs dieselbe senkrecht stehe gegen die Flächen der auf ruhigem Wasser gebildeten wohl auskrystallisirten Eisplatten. Es folgte daraus, dafs das Eis entweder zum rhomboëdrischen oder sechsgliedrigen oder viergliedrigen Krystallisationssysteme gehöre. Seitdem sind Eiskrystalle von verschiedenen Personen im Reif und in Eishöhlen beobachtet worden, aber die optische Structur dieser Krystalle hat man nicht untersucht. Eben so ist man über das Krystallsystem des Eises in Ungewifsheit gewesen, denn wenn auch Einige durch die hin und wieder gemachten Beobachtungen, und namentlich durch die Gruppirung der Eisnadeln in den Schneeflocken sich überzeugt hielten, das Rhomboëder sey die Grundform des starren Wassers, so gab es doch Andere, welche daran zweifeln zu müssen glaubten.

Vor Kurzem nun hat Brewster auf einem kreisrunden, durch eine steinerne Brustwehr gegen die Bewegungen der Luft geschützten Becken mit Wasser, nach

einem nächtlichen sehr schwachen Frost, eine vollkommen durchsichtige blasenfreie Eisschicht gefunden, an welcher er, bei näherer Untersuchung die dreiflächigen Spitzen zweier sehr stumpfen Rhomboëder beobachtete, die sich über die Eisfläche erhoben. Eine Messung war wegen der Wärme des Tages und wegen der Entfernung von seinem Hause nicht möglich; er fand indefs, dafs die Krystallaxen der beiden (an Gröfse ungleichen) Rhomboëder fast senkrecht standen auf der Eisplatte, und dafs die letztere, im polarisirten Lichte untersucht, senkrecht gegen ihre Oberfläche ein positiv einaxiges Ringsystem darbot. (*Phil. Mag. Ser. III Vol. IV p.* 245.)

In Bezug auf obige Angabe sey erinnert, dafs die Krystalle mit Einer optischen Axe (zu denen die des viergliedrigen, rhomboëdrischen und sechsgliedrigen Krystallsystems gehören) in zwei Klassen zerfallen, in sofern nämlich in einigen der ordentliche, in andern der aufserordentliche Strahl die gröfsere Geschwindigkeit besitzt. Diese Verschiedenheit, zu deren Bezeichnung man die ersteren Krystalle positive, die letzteren negative zu nennen pflegt, übt auf die Farbenringe, welche eine aus diesen Krystallen senkrecht gegen die optische Axe geschnittene Platte im polarisirten Licht bei Betrachtung mit einem Turmaline darbietet, keinen Einflufs aus; allein sie äufsert sich dadurch, dafs zwei zusammengelegte Platten gleicher Art allemal kleinere Ringe liefern, als jede Platte einzeln geliefert haben würde, dafs dagegen bei zwei zusammengelegten Platten entgegengesetzter Art die Ringe immer gröfser sind als bei der Platte, welche für sich die kleineren Ringe gegeben hätte, ja zuweilen selbst gröfser als bei der, welche die gröfseren Ringe gezeigt haben würde. Diese Erscheinung, deren Grund aus den von Airy in dies. Annal. Bd. XXIII S. 215 bis 225 gegebenen Formeln leicht zu ersehen ist, lehrt am einfachsten, ob ein Krystall positiv oder negativ sey, und wird deshalb für gewöhnlich zu diesem Zweck benutzt.

P.

1834. ANNALEN №. 26.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXII.

XL. *Fünfte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Hrn. Michael Faraday.*

(Uebersandt vom Hrn. Verfasser in einem besonderen Abzuge aus den *Philosoph. Transact. f.* 1833 *pt. II.* — Die vierte Reihe dieser Untersuchungen findet man S. 225 des vorigen Bandes, und daselbst ist auch der Nachweis zu den früheren Reihen gegeben.)

---

§. 11. Von der elektrochemischen Zersetzung.

450) In einer neueren Reihe dieser Untersuchungen (265) bewiefs ich, wenigstens nach meiner Ueberzeugung, dafs die Elektricitäten von verschiedener Abkunft einerlei sind, und besonders verweilte ich bei den Beweisen für die Einerleiheit derjenigen, welche mit der gemeinen Elektrisirmaschine und der voltaschen Batterie erhalten werden.

451) Die grofse Verschiedenheit der aus diesen beiden Quellen abstammenden Elektricitäten entspringt einerseits aus der sehr hohen Spannung, zu welcher die geringe Quantität der mit der Maschine erhaltenen erhoben werden kann, und andererseits aus der ungeheuren Quantität (371. 376), in welcher sich die verhältnifsmäfsig geringe Spannung besitzende der voltaschen Batterie erhalten läfst; da aber beide Elektricitäten in ihren magnetischen, chemischen und übrigen Eigenschaften wesentlich einerlei sind (360), so schien es einleuchtend, dafs man von der ersteren auf die Wirkungsweise der letzteren schliefsen könnte, und ich hielt die Folgerung für wahrscheinlich, dafs eine Elektricität von solcher Spannung, wie sie uns die Maschine liefert, wenn man sie zur Hervorbringung und Erläuterung elektrochemischer Zer-

setzungen anwendete, uns neue Umstände bei diesen Vorgängen zeigen, neue Ansichten über die inneren Anordnungen und Veränderungen der in Zersetzung begriffenen Substanzen hervorrufen, und vielleicht wirksame Kräfte über bis jetzt noch nicht zersetzte Stoffe liefern würde.

452) Um die Gegenstände der verschiedenen Theile dieser Untersuchung besser zu unterscheiden, will ich dieselbe in mehre Abschnitte theilen.

A. Neue Umstände unter denen eine elektrochemische Zersetzung auftritt.

453) Vermöge ihrer Spannung geht die Maschinen-Elektricität, wie gering auch ihre Quantität sey, durch jede Strecke von Wasser, Lösungen oder anderen als Leiter diesen beizuzählenden Substanzen so schnell als sie entwickelt werden kann, und folglich, in Bezug auf Quantität, so schnell als sie weit kürzere Strecken derselben leitenden Substanz durchlaufen haben würde. Mit der voltaschen Batterie verhält es sich aber ganz anders, denn der von ihr erregte Elektricitätsstrom erleidet, wenn er eine beträchtliche Strecke irgend einer Substanz, besonders einer der oben genannten Art durchläuft, bedeutende Schwächungen.

454) Ich habe mich bemüht, diese Leichtigkeit, mit welcher der elektrische Strom einen Leiter von beliebiger Länge durchläuft, anzuwenden auf eine Untersuchung über die Fortführung der Elemente eines zersetzt werdenden Körpers in entgegengesetzter Richtung zu den Polen hin. Die allgemeine Einrichtung des zu diesen Versuchen benutzten Apparats (312. 316) habe ich bereits beschrieben, auch einen besonderen Versuch (319), bei welchem, während ein Stück Lackmuspapier und ein damit verbundenes Stück Kurkumäpapier mit einer Glaubersalzlösung benäſst waren, die Spitze des mit der Maschine verbundenen Drahts (als positiver Pol) auf dem Lackmuspapier und die Auffangspitze der Ableitung (292.

316), als negativer Pol, auf dem Kurkumäpapier stand, einige sehr wenige Umdrehungen der Maschine hinreichend waren, die Freiwerdung der Säure an der ersten Spitze und die des Alkalis an der letzteren zu zeigen, genau in der Weise, wie es durch einen volta-elektrischen Strom geschieht.

455) Die Stücke Lackmus- und Kurkumäpapier wurden nun, jedes für sich, auf eine besondere Glastafel gelegt, und durch eine isolirte, vier Fufs lange und mit derselben Glaubersalzlösung angefeuchtete Schnur verbunden, auch die Spitzen der zersetzenden Drähte wie zuvor auf die Papiere gesetzt. Bei Umdrehung der Maschine kamen Säure und Alkali wie vorhin zum Vorschein, und zwar mit gleicher Leichtigkeit, ungeachtet die Orte ihres Auftretens vier Fufs aus einander lagen. Zuletzt wurde eine 70 Fufs lange Schnur angewandt. Sie wurde in der Luft durch Seidenfäden isolirt aufgehängt, so dafs die Elektricität sie ihrer ganzen Länge nach durchlaufen mufste; dennoch fand die Zersetzung genau wie in den vorhergehenden Fällen statt, und Alkali und Säure erschienen an beiden Enden an den gehörigen Stellen.

456) Jetzt wurden Versuche mit schwefelsaurem Natron so wie mit Jodkalium gemacht, um auszumitteln, ob durch eine so grofse Länge des feuchten Leiters oder zersetzt werdenden Körpers eine Verringerung der zersetzenden Kraft hervorgebracht werde. Allein es mochte die mit der Ableitung verbundene Zersetzungsspitze mit einem den ersten Conductor berührenden Stück Kurkumäpapier, oder mit einem anderen, durch eine 70 Fufs lange Schnur mit diesem Conductor verbundenen Stück Kurkumäpapier in Contact gesetzt werden, so war doch in beiden Fällen nach einer gleichen Anzahl Umdrehungen der Maschine der vom Alkali erzeugte Fleck von gleich intensiver Farbe. Dieselben Resultate ergaben sich am andern Zersetzungsdraht, es mochte das Salz oder das Jodid angewandt werden; mithin war es vollkommen

bewiesen, dafs die grofse Entfernung zwischen den Polen durchaus keinen Einflufs auf den Betrag der Zersetzung ausübte, vorausgesetzt, dafs in beiden Fällen die nämliche *Quantität* von Elektricität durchgeleitet ward (377).

457) Hierauf wurden die negative Spitze der Ableitung, das Kurkumäpapier und die Schnur fortgenommen, die positive Spitze auf dem Lackmuspapier stehen gelassen, und das letztere mit einem in der Hand gehaltenen Stück einer feuchten Schnur berührt. Wenige Umdrehungen der Maschine entwickelten Säure an der positiven Spitze so frei wie zuvor.

458) Das Ende der feuchten Schnur wurde, statt mit der Hand gehalten zu werden, durch Glas in der Luft aufgehängt. Bei Umdrehung der Maschine ging die Elektricität aus dem Conductor durch die Drahtspitze zu dem Lackmuspapier und darauf durch Vermittlung der Schnur in die Luft, so dafs (wie beim letzten Versuch) nur Ein Metallpol vorhanden war. Dennoch wurde Säure entwickelt, so frei wie zuvor.

459) Als diese Versuche mit der Elektricität aus dem negativen Conductor wiederholt wurden, traten entsprechende Wirkungen auf, gleichviel ob man einen oder zwei Drähte gebrauchte. Die Resultate waren immer constant, wenn man sie in Bezug auf die *Richtung* des elektrischen Stroms betrachtete.

460) Diese Versuche wurden dahin abgeändert, dafs sie nur die Wirkung eines einzigen Metallpols einschlossen, dieser Pol aber nicht mit der Maschine in Verbindung stand. Kurkumäpapier, befeuchtet mit Glaubersalzlösung, wurde auf eine Glasplatte gelegt, und durch einen Zersetzungsdraht (312) mit der Ableitung (292) verbunden; dann ward ein Stück feuchter Schnur daran gehängt, und das untere Ende dieser gegenüber einer mit dem positiven ersten Conductor der Maschine verbundenen Spitze gehalten. Als jetzt die Maschine wenige Male

umgedreht wurde, erschien sogleich Alkali an der auf dem Kurkumäpapier ruhenden Spitze der Ableitung. Entsprechende Wirkungen kamen am negativen Conductor der Maschine zum Vorschein.

461) Diese Fälle sind mehr als hinreichend zu zeigen, dafs die elektro-chemische Zersetzung nicht von der gleichzeitigen Wirkung zweier Metallpole abhängt, da schon bei Anwendung eines einzigen Pols die Zersetzung erfolgt, und eins oder das andere frei gewordene Element zu dem Pole geht, je nachdem dieser positiv oder negativ ist. Als ich über den Gang und die endliche Stellung des anderen Elements nachdachte, zweifelte ich wenig, zu finden, dafs dasselbe nach dem andern Ende hin gewichen sey, und die Luft selbst als ein Pol gewirkt habe, eine Vermuthung, welche sich auf folgende Weise vollständig bewährte.

462) Ein Stück Kurkumäpapier, nicht mehr als 0,4 Zoll lang und 0,05 Zoll breit, wurde mit einer Glaubersalzlösung befeuchtet und auf den Rand einer Glasplatte gelegt, etwa zwei Zoll von der mit der Ableitung verbundenen Spitze entfernt und ihr gegenüber (Tafel III Figur 1) ein auf dieselbe Glasplatte gelegtes Stück Zinnfolie mit der Maschine verbunden, und durch den Zersetzungsdraht *a* (312) auch mit dem Kurkumäpapier. Als nun die Maschine gedreht wurde, ging die positive Elektricität am Punkt *p* in das Kurkumäpapier und am Ende *n* aus demselben. Nach 40 bis 50 Umdrehungen der Maschine wurde das Ende *n* untersucht, und da fanden sich die beiden Ecken dunkel gefärbt durch die Gegenwart von freiem Alkali (Taf. III Fig. 2).

463) Ein ähnliches Stück Lackmuspapier, getränkt mit einer Glaubersalzlösung (*n* Taf. III Fig. 3), wurde nun auf das Ende der Ableitung *a* gelegt, und sein Ende gegenüber der mit dem Conductor der Maschine verbundenen Spitze *p* aufgestellt. Nachdem die Maschine eine kurze Zeit gedreht worden war, hatte sich an beiden,

der Spitze zuwärts liegenden Ecken, d. h. an den beiden Ecken, welche Elektricität aus der Luft empfingen, Säure entwickelt. Jede Vorsicht war getroffen, damit nicht diese Säure von den durch die Luft gegangenen Funken oder Lichtpinseln gebildet worden seyn konnte (322); und diese sowohl wie die begleitenden Thatsachen überhaupt sind hinreichend zu zeigen, dafs die Säure wirklich das Resultat der elektro-chemischen Zersetzung war (466).

464) Ein langes, an einem Ende breites und am andern zugespitztes Stück Kurkumäpapier wurde mit der Salzlösung angefeuchtet und unmittelbar mit der Maschine verbunden, so dafs sein zugespitztes Ende sich der Spitze auf der Ableitung gegenüber befand. Als die Maschine gedreht wurde entwickelte sich Alkali an jenem spitzen Ende; und selbst als die Leitung fortgenommen ward, und man die Elektricität ganz allein in die Luft entweichen liefs, ward dennoch dort, wo die Elektricität das Kurkumäpapier verliefs, Alkali entwickelt.

465) Es wurden nun Anordnungen gemacht, wobei die zu zersetzende Substanz gar nicht mit Metallen in Verbindung kam, sondern beide Pole (wenn man hier diesen Namen noch gebrauchen darf) nur aus Luft gebildet wurden. Ein Stück Kurkumäpapier *a* (Taf. III Fig. 4) und ein Stück Lackmuspapier *b*, beide mit Glaubersalzlösung getränkt, wurden so zusammengelegt, dafs sie einen feuchten zugespitzten Conductor bildeten, und dann mit Wachs zwischen den Spitzen zweier Nadeln befestigt, von denen die eine *p* durch einen Draht mit dem Conductor der Maschine und die andere *n* mit der Ableitung verbunden war. Der Zwischenraum zwischen der Papier- und Nadelspitze betrug auf jeder Seite ungefähr einen halben Zoll; die positive Spitze *p* lag dem Lackmuspapier gegenüber, die negative *n* dem Kurkumäpapier. Die Maschine ward nur eine Zeit lang gedreht, worauf die Zersetzung auch bald zum Vorschein kam, denn die

Lackmusspitze *b* wurde von daselbst entwickelter Säure geröthet, die Kurkumäspitze *a* ebenfalls durch die gleichzeitige Freiwerdung vom Alkali.

466) Als das Papier herumgedreht wurde, so dafs die Lackmusspitze die positive Elektricität ausgeben und die Kurkumäspitze dieselbe aufnehmen mufste, verschwanden, nach kurze Zeit unterhaltenem Drehen der Maschine, beide rothen Flecke; und da bei fortgesetzter Wirkung der Maschine kein rother Fleck auf dem Lackmus-Ende wieder gebildet wurde, war es bewiesen, dafs im ersten Falle (463) die Röthung nicht von der aus der Luft durch Wirkung von Funken oder blofsen elektrischen Entladungen gebildeten Salpetersäure (322) hervorgebracht worden.

467) Sieht man die in diesem Versuch vereinigten Stücke Lackmus- und Kurkumäpapier als einen von der Maschine oder von der Ableitung unabhängigen Conductor an, und betrachtet die Endstellen der freigewordenen Elemente in Bezug auf diesen Conductor, so findet man, dafs die Säure sich am *negativen* oder empfangenden Ende oder Pol der Vorrichtung, und das Alkali am *positiven* oder ausgebenden Ende ansammelt.

468) Aehnliche Spitzen von Lackmus- und Kurkumäpapier wurden nun auf Glasplatten gelegt, und verbunden durch sechs Fufs lange Schnüre, die, wie die Papiere, mit Glaubersalzlösung getränkt waren. Eine mit der Maschine verbundene Nadelspitze wurde der Lackmusspitze gegenüber angebracht, und eine andere, mit der Ableitung verbundene Nadelspitze gegenüber der Kurkumäspitze aufgestellt. Beim Drehen der Maschine erschien Säure auf dem Lackmus-, und Alkali auf dem Kurkumäpapier; das letztere war indefs nicht so reichlich wie in den früheren Fällen, denn von der Schnur ging viel Elektricität in die Luft, wodurch die an der Kurkumäspitze entladene Quantität sehr verringert wurde.

469) Endlich wurden vier kleine aus Lackmus- und

Kurkumäpapier zusammengesetzte Conductoren, getränkt mit Glaubersalzlösung und getragen von Glasstäben, in geringer Entfernung von einander und in einer geraden Linie, zwischen den Spitzen *p* und *n* der Maschine und der Ableitung angebracht, so dafs die Elektricität der Reihe nach durch sie gehen, durch die Lackmusspitzen *b*, *b* eintreten, und durch die Kurkumäspitzen *a*, *a* austreten mufste. Als nun die Maschine mit sorgfältiger Vermeidung von Funken und Lichtbüschel (322) gedreht wurde, erhielt ich bald Beweise von Zersetzung an jedem der feuchten Conductoren, denn alle Lackmusspitzen zeigten freie Säure und alle Kurkumäspitzen eben so freies Alkali.

470) Lösungen von Jodkalium, essigsaurem Blei u. s. w. angewandt, gaben ähnliche Resultate; da sie aber sämmtlich mit den oben beschriebenen übereinstimmten, so werde ich sie hier nicht weiter auseinandersetzen.

471) Diese Fälle von elektro-chemischer Zersetzung sind durchaus von gleicher Art wie die, welche unter gewöhnlichen Umständen von der voltaschen Batterie hervorgebracht werden, ungeachtet in Bezug auf die Gegenwart oder Abwesenheit oder wenigstens die Natur der für gewöhnlich Pole genannten Theile, so wie auch was die endliche Lage der an den Gränzen der elektrisirten Oberflächen (467) ausgestofsenen Elemente betrifft, grofse Verschiedenheiten da sind. Sie deuten zugleich auf eine innerliche Action der die Zersetzung erleidenden Theile, und scheinen zu zeigen, dafs die Kraft, welche die Trennung der Elemente bewirkt, dort, und nicht an den Polen, ausgeübt wird. Doch ich werde die Betrachtung dieses Punktes für eine Weile (493. 518) fallen lassen, um zuvor eine andere vermeintliche Bedingung zur elektro-chemischen Zersetzung in Betracht zu ziehen [1]).

1) Seit der Anstellung und Beschreibung dieser Versuche habe ich aus einer Note zu Sir Humphry Davy's Aufsatz in den *Philosophical Transactions f.* 1807, *p.* 31, ersehen, dafs dieser Physiker bei Wiederholung des Wollaston'schen Versuchs der

B. Einfluſs des Wassers bei elektro-chemischen Zersetzungen.

272) Es ist die Meinung mehrer Physiker, daſs die Gegenwart des Wassers wesentlich sey für eine elektrochemische Zersetzung und auch für die Elektricitätsentwicklung durch die voltasche Batterie. Da die Zersetzungszelle nichts weiter ist als eine der Zellen der Batterie, in die man zum Behufe des Versuchs gewisse Substanzen gebracht hat, so ist es wahrscheinlich, daſs das, was in dem einen Fall ein wesentlicher Umstand ist, es auch mehr oder weniger in dem andern seyn werde. Die Meinung also, daſs Wasser zur Zersetzung wesentlich sey, hat wohl ihren Grund in der Behauptung Humphry Davy's, daſs » auſser den wasserhaltigen keine Flüssigkeiten bekannt sind, welche sich als Verbindungsmittel zwischen den Metallen oder dem Metalle des voltaschen Apparats gebrauchen lassen«[1], und ferner, daſs, » wenn irgend eine Substanz, die aus *Wasser*, Sauerstoff und einem brennbaren oder metallischen Stoff besteht, durch Erhitzung flüssig gemacht und jenen Drähten ausgesetzt wird, ähnliche (Zersetzungs-) Erscheinungen auftreten[2]).

473) Von dieser Meinung haben, glaube ich, andere Physiker bewiesen, daſs sie unrichtig sey, wiewohl ich

Wasserzersetzung durch gemeine Elektricität (327. 330) eine Vorkehrung anwandte, die einigen der von mir beschriebenen in Etwas ähnlich ist. Er tauchte eine verwahrte Platinspitze, die mit der Maschine verbunden war, in destillirtes Wasser, und lieſs die Elektricität durch angefeuchtete Baumwollenfasern aus dem Wasser in die Luft entweichen. Auf diesem Wege behauptet er Sauerstoff und Wasserstoff *getrennt* von einander erhalten zu haben. Wäre mir dieser Versuch bekannt gewesen, so hätte er in einer früheren Reihe dieser Untersuchungen (342) angeführt werden müssen; allein er hebt keinen der Einwände, welche ich gegen Wollaston's Apparat, als einen Zeugen für wahre chemische Action, gemacht habe.

1) *Elements of Chemical Philosophy*, p. 169.

2) Ebendaselbst, p. 144 und 145.

keine Angabe der Art anzuführen im Stande bin. Humphry Davy selbst sagt im J. 1801, dafs trockner Salpeter, Aetzkali und Aetznatron, wenn sie durch einen hohen Wärmegrad flüssig gemacht worden, Leiter des Galvanismus sind [1]); allein er mufs geglaubt haben, dafs diese Stoffe, oder wenigstens der Salpeter, keine Zersetzung erleiden, denn elf Jahre später sprach er die obigen Behauptungen aus. Im J. 1826 sagte er auch, dafs wasserfreie Körper, wie *geschmolzene Bleiglätte* und *geschmolzenes chlorsaures Kali*, hinreichten, mit Platin und Zink kräftige Ketten zu bilden [2]); allein er spricht hier von der *Erzeugung* der Elektricität in der voltaschen Säule, und nicht von deren Effect, nachdem sie entwickelt worden; eben so wenig geht aus seinen Worten hervor, dafs das, was er früher in Bezug auf die *Zersetzung* deutlich behauptet hat, irgend eine Berichtigung erfordere.

474) Ich kann mich zur Beseitigung dieses Gegenstandes auf die letzte Reihe dieser Experimental-Untersuchungen (380. 402) beziehen, da daselbst bewiesen ist, dafs es hunderte von Körpern giebt, die in dieser Hinsicht gleich wirksam wie das Wasser sind, dafs dahin unter den binären Verbindungen gehören: Oxyde, Chloride, Jodide und selbst Sulfuride (402), und dafs unter den zusammengesetzteren Verbindungen, Cyaniden und Salzen, viele von eben so grofser Wirksamkeit vorkommen (402).

475) Wasser ist also in dieser Beziehung nur eine unter sehr zahlreichen Klassen von Substanzen, und keineswegs die *alleinige* und *wesentliche*; es ist in Bezug auf Fähigkeit, die Leitung zu erleichtern und Zersetzung zu erleiden, eine der schlechtesten in dieser Klasse. Die Gründe, weshalb man ihm so lange ausschliefslich einen

1) *Journ. of the Royal Institution*, 1802, *p.* 53.

2) *Phil. Transact. f.* 1826, *p.* 406.

Charakter beilegte, welchen es so wenig verdient, sind einleuchtend, und liegen in der allgemeinen Nothwendigkeit eines flüssigen Zustandes (394); es ist nämlich von allen Körpern dieser Klasse der *einzige*, welcher in gewöhnlicher Temperatur flüssig ist; es kommt als das gewöhnliche natürliche Lösemittel reichlich vor, und wird als solches beständig bei physikalischen Untersuchungen angewandt, weil es auf die Körper, diese seyen gelöst oder ausgeschieden, weniger störend, zersetzend und verwickelt wirkt als irgend eine andere Substanz.

476) Die Aehnlichkeit der Zersetzungs- oder Experimentir-Zelle mit den übrigen Zellen der voltaschen Batterie macht es fast gewiſs, daſs jede der Substanzen, welche in meinem letzten Aufsatz (402) als zersetzbar im flüssigen Zustand beschrieben sind, eben so wirksam, wenn nicht gar wirksamer als das Wasser seyn werden, wenn man sie zwischen die Metallplatten einer Säule bringt. Humphry Davy fand Bleiglätte und chlorsaures Kali in dieser Weise wirksam [1]. Ich habe mannigfaltige voltasche Batterien errichtet und den obigen Schluſs bestätigt gefunden. Wenn eine der folgenden Substanzen im geschmolzenen Zustand zwischen Kupfer und Platin eingeschaltet wird, tritt eine mehr oder weniger kräftige voltasche Action auf. Salpeter, chlorsaures Kali, kohlensaures Kali, schwefelsaures Natron, Blei-, Natrium-, Wismuth- und Calciumchlorid, Bleijodid, Wismuthoxyd, Bleioxyd. Der elektrische Strom besaſs dieselbe Richtung, wie wenn Säuren auf das Metall gewirkt hätten. Eine noch kräftigere voltasche Combination der Art wurde erhalten, wenn man eine der eben genannten Substanzen oder phosphorsaures Natron auf Platin und Eisen wirken lieſs. Auch mit Einschaltung von salpetersaurem Silberoxyd oder Chlorsilber im flüssigen Zustande wurde eine voltasche Action erhalten, doch hatte dann der elektrische Strom die umgekehrte Richtung.

1) *Phil. Transact. f.* 1826, *p.* 406.

C. Theorie der elektro-chemischen Zersetzung.

477) Die ungemeine Nettigkeit und der Nutzen der elektro-chemischen Zersetzungen haben dem Vermögen, durch welche die voltasche Säule dieselben hervorruft, ein gröſseres Interesse verliehen als den übrigen Eigenschaften derselben, denn dieses Vermögen ist nicht nur innig verknüpft mit der Fortdauer, wenn nicht gar mit der Erzeugung der elektrischen Erscheinungen, sondern hat uns auch die schönsten Beweise von der Natur mancher zusammengesetzten Verbindung geliefert, ist in den Händen von Becquerel ein Mittel zur Bildung zusammengesetzter Körper geworden, hat uns mehre andere Substanzen kennen gelehrt, und uns mit der Hoffnung erfüllt, daſs es, vollständig gekannt, noch mehre dergleichen liefern werde.

478) In dem was man als die allgemeinen Thatsachen der elektro-chemischen Zersetzung betrachten kann, stimmen fast Alle überein, die über diesen Gegenstand geschrieben haben. Sie bestehen in der Zerfällung der zersetzbaren Substanz in ihre nähere oder zuweilen in ihre entferntere Bestandtheile, sobald beide Pole unter den geeigneten Umständen mit jener Substanz in Berührung kommen; in der Abscheidung dieser Bestandtheile an auseinanderliegenden Punkten, d. h. an den Polen der Säule, wo sie zuletzt entweder in Freiheit gesetzt oder mit der Substanz der Pole verbunden werden; und in dem beständigen Streben der ausgeschiedenen Bestandtheile zu diesem oder jenem Pole hin, gemäſs gewissen wohl ermittelten Gesetzen.

479) Allein in den Ansichten über die Natur der Thätigkeit, durch welche diese Wirkungen hervorgebracht werden, weichen die Physiker sehr von einander ab; und da wir sicherlich eine bessere Anwendung von dieser Kraft zu machen im Stande seyn würden, wenn wir ihre Wirkungsweise wirklich verständen, so ist diese Meinungsverschiedenheit ein starker Antrieb zu ferneren Un-

tersuchungen. Ich hege die Hoffnung, daſs die folgenden Versuche nicht als eine Vermehrung des Zweifelhaften, sondern als eine wahrhafte Erweiterung dieses Zweiges unserer Kenntnisse werden betrachtet werden.

480) Es wird nützlich seyn, hier kurz die bereits aufgestellten Ansichten über die elektro-chemischen Zersetzungen anzuführen, damit man das Widersprechende und Ungenügende des heutigen Zustands derselben einsehen möge, bevor ich eine, wie es scheint, genauer mit den Thatsachen übereinstimmende Ansicht aufstelle. Ich habe gewagt jene Ansichten freimüthig zu beurtheilen, in der Hoffnung, daſs ich dadurch ihren hochgesinnten Urhebern keinen Anstoſs gebe; denn ich bin überzeugt, sie werden, wenn ich Recht habe, erfreut seyn, daſs ihre Ansichten als Wegweiser zum Fortschreiten in der Wissenschaft gedient haben, sollte ich aber in Irrthum verfallen seyn, den Eifer, der mich miſsleitete, entschuldigen, da er im Dienste jener groſsen Lehre ausgeübt wurde, deren Gedeihen und Fortschreiten sie gewünscht haben.

481) Grotthuſs schrieb im J. 1805 eigends über die Zersetzung der Flüssigkeiten durch voltasche Elektricität [1]). Er betrachtet die Säule als einen elektrischen Magnet, d. h. als ein *anziehendes* Agens, bei dem die Pole *anziehende* und *abstoſsende* Kräfte ausüben. Der Pol, von dem die Harzelektricität ausgeht, zieht Wasserstoff an und stöſst Sauerstoff ab, während der, von welchem die Glaselektricität ausflieſst, Sauerstoff anzieht und Wasserstoff abstöſst; so daſs z. B. jedes der Elemente eines Wassertheilchens einer anziehenden und einer abstoſsenden Kraft, die in entgegengesetzten Richtungen wirken, ausgesetzt ist. Die Wirkung einer jeden Kraft auf ein in der Bahn des elektrischen Stromes liegendes Wassertheilchen steht im umgekehrten Verhältniſs des Quadrats der Entfernung, in welcher sie ausgeübt wird, und so entspringt (wie behauptet wird) für jedes solches

1) *Annal. de chimie*, 1806, *T. LVIII p.* 64.

Theilchen eine *constante Kraft* [1]). Das Auftreten der Elemente in Entfernung von einander erklärt er durch eine Reihe von Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen der dazwischenliegenden Theilchen [2]), und er hält es für wahrscheinlich, daſs diejenigen, welche an den Polen ausgeschieden werden, sich daselbst mit den beiden Elektricitäten verbinden und demzufolge gasförmig werden [3]).

482) Humphry Davy's berühmte Baker'sche Vorlesung über einige chemische Wirkungen der Elektricität, gehalten im November 1806, beschäftigt sich fast gänzlich mit der Betrachtung der *elektro-chemischen Zersetzungen*. Die Thatsachen sind von der äuſsersten Wichtigkeit, und, wie die dadurch gewonnene Resultate, jedermann bekannt. Die Art, wie die Wirkungen stattfinden sollen, ist sehr allgemein angegeben, so allgemein in der That, daſs sich vermuthlich ein Dutzend genauer Schemate von elektro-chemischer Action aufstellen lassen, die wesentlich von einander abweichen und doch sämmtlich mit der daselbst aufgestellten Definition übereinstimmen.

483) Wo Humphry Davy speciellere Ausdrücke gebraucht, scheint er die zersetzenden Wirkungen auf Anziehungen der Pole zurückzuführen. Dieſs ist der Fall bei dem »Allgemeinen Ausdruck der Thatsachen,« den er *p.* 28 und 29 auch 30 der *Philosophical Transact.* für 1807 giebt. Eben so spricht er *p.* 160 seiner *Elements of chemical Philosophy* von den groſsen Anziehungskräften der Oberfläche der Pole. Er erwähnt der Wahrscheinlichkeit einer Reihe von Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen längs der Flüssigkeit, überein-

1) *Annal. de chimie*, 1806, *T. LVIII p.* 66. 67, auch *T. LXIII p.* 20.

2) Ebendaselbst, *T. LVIII p.* 68 und *T. LXIII p.* 20.

3) Ebendaselbst, *T. LXIII p.* 34.

stimmend in dieser Hinsicht mit Grotthufs [1]); auch nimmt er an, dafs die anziehenden und abstofsenden Wirkungen sich von den Metallflächen aus durch die gesammte Flüssigkeit verbreiten, *von einem Theilchen zu einem anderen derselben Art übergehen* [2]), und von den Polen ab schwächer werden bis zu der Mitte, die nothwendig neutral sey [3]). In Bezug auf diese Abnahme der Kraft mit Zunahme der Entfernung von den Polen sagt er, dafs in einem 10″ langen Bogen von Wasser eine Lösung von schwefelsaurem Kali in 4″ Entfernung von dem positiven Pol nicht mehr zersetzt werde, während es der Fall sey, wenn der Abstand von den Polen nur 2″ betrage [4]).

484) Als Humphry Davy im J. 1826 abermals über diesen Gegenstand schrieb, äufserte er, dafs er an der in seiner Originalabhandlung niedergelegten Fundamentaltheorie nichts zu ändern nöthig finde [5]), und er gebrauchte die Ausdrücke Anziehung und Abstofsung anscheinend in gleichem Sinne wie früher [6]).

485) Im J. 1807 experimentirten die HH. Riffault und Chompré über denselben Gegenstand. Sie kamen zu dem Schlufs, dafs der voltasche Strom auf seinem ganzen Laufe Zersetzungen in dem feuchten Leiter hervorrufe, nicht vorübergehend blofs zum Behufe der von Grotthufs und Davy erwähnten Wiederzusammensetzungen, sondern zur Erzeugung bleibender Trennungen der Elemente in der *Bahn* des Stroms und anderswo als an den Polen. Sie hielten dafür, der *negative* Strom sammele die Säuren u. s. w. und führe sie zum *positiven* Pol, während der *positive* Strom dasselbe Geschäft

1) *Philosoph. Transact. f.* 1807, *p.* 29 und 30

2) Ebendaselbst, *p.* 29.

3) Ebendaselbst, *p.* 42.

4) Ebendaselbst, *p.* 42.

5) Ebendaselbst, 1826, *p.* 383.

6) Ebendaselbst, *p.* 389. 407. 415.

mit den Basen vornehme und sie am *negativen* Pol anhäufe. Sie halten gleichfalls die Ströme für desto kräftiger je näher sie den respectiven Polen kommen, und behaupten, der positive Pol sey *stärker* als der negative [1]).

486) Hr. Biot ist sehr vorsichtig in Aeufserung einer Meinung über die Urache der Trennung der Elemente eines zusammengesetzten Körpers [2]). So weit sich aber die Erscheinungen einsehen lassen, bezieht er sie auf die entgegengesetzt elektrischen Zustände der in der Nähe der beiden Pole befindlichen Portionen der zersetztwerdenden Substanz. Am positiven Pol ist die Flüssigkeit am positivsten; von da an nimmt sie an Positivität ab bis zur Mitte, wo sie neutral und nicht elektrisch ist; allein von hier aus bis zum negativen Pole wird sie fortwährend negativer [3]). Wird ein Salztheilchen am negativen Pol zersetzt, so nimmt er an, das Säuretheilchen erlange von dem Pol einen stärker negativ elektrischen Zustand als die umgebenden *unzersetzten* Theilchen, und werde daher aus ihnen fortgestofsen zu der gegen den positiven Pol hinliegenden Portion der Flüssigkeit, wohin es auch von diesem Pole selbst und von den ihm umgebenden Theilchen der positiven *unzersetzten* Flüssigkeit gezogen werde [4]).

487) Hr. Biot scheint nicht die von Grotthufs, Davy u. s. w. erwähnten successiven Zersetzungen anzunehmen; allein er scheint zu glauben, dafs die Substanz auf die Dauer ihres Uebergangs mit Elektricität verbunden oder vielmehr bekleidet werde [5]), und dafs sie, wie-

1) *Annal. de chimie*, 1807, *T. LXIII p.* 83.

2) *Précis élémentaire de physique*, 3me *Edition*, 1824, *T. I p* 641.

3) Ebendaselbst, *p.* 637.

4) Ebendaselbst, *p.* 641. 642.

5) Ebendaselbst, *p.* 636.

wohl sie diese Elektricität der umgebenden und sie berührenden unzersetzten Masse mittheile, doch während des Uebergangs einen kleinen Ueberschufs von der zuerst von dem Pole empfangenen Art behalte, und vermöge dieser Differenz durch die Flüssigkeit zu dem entgegengesetzten Pole hingetrieben werde [1]).

488) Diese Theorie schliefst ein, dafs die Zersetzung an beiden Polen bei bestimmten Portionen der Flüssigkeit stattfinde, durchaus aber nicht bei den dazwischenliegenden Theilchen. Die letzteren dienen blofs als unvollkommene Leiter, welche, indem sie einen elektrischen Zustand annehmen, die an den Polen stärker elektrisirten Theilchen vermöge einer Reihe gewöhnlicher elektrischer Anziehungen und Abstofsungen in entgegengesetzten Richtungen durch sich hintreiben [2]).

489) Hr. A. de la Rive untersuchte diesen Gegenstand näher und machte darüber i. J. 1825 einen Aufsatz bekannt [3]). Er glaubt, Diejenigen, welche die Erscheinungen auf die Anziehungskräfte der Pole bezögen, gäben mehr einen allgemeinen Ausdruck für die Thatsache als eine Erklärung derselben. Er betrachtet die Resultate als Folge einer wirklichen, durch eine Art von Verwandtschaftsspiel bewirkten Verbindung der ganzen oder vielmehr der halben Anzahl der Elemente mit den von den Polen ausgehenden Elektricitäten (a. a. O. p. 200. 202). Der Strom aus dem positiven Pol verbindet sich mit dem Wasserstoff oder den daselbst vorhandenen Basen, und indem er den Sauerstoff oder die Säuren in Freiheit setzt, führt er die Substanzen, mit denen er ver-

1) *Précis elémentaire de physique, 3me Edit.* 1824, *T. I p.* 642.

2) Ebendaselbst, *p.* 638. 642.

3) *Ann. de chim. et de phys. T. XXVIII p.* 190.

bunden ist durch die Flüssigkeit zu dem negativen Pol, wo er, vermöge der besonderen Eigenschaft des Metalls als Leiters [1]), von den Substanzen getrennt wird, in das Metall eindringt, und den Wasserstoff oder die Basen auf dessen Oberfläche zurückläfst. In derselben Weise setzt die Elektricität aus dem negativen Pol den Wasserstoff oder die vorhandenen Basen in Freiheit, verbindet sich mit dem Sauerstoff oder den Säuren und führt sie zu dem positiven Pol, wo sie dieselben absetzt [2]). In dieser Beziehung kommt Hrn. A. de la Rive's Hypothese zum Theile mit der der Herren Riffault und Chompré überein (485).

490) Hr. de la Rive hält dafür, die zersetzt werdenden Portionen der Materie seyen diejenigen, welche sich in der Nähe *beider* Pole befinden. Er nimmt mit Anderen die successiven Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen im ganzen Lauf der Elektricität durch den feuchten Leiter nicht an [3]), glaubt aber, die Theile in der Mitte desselben blieben ungeändert oder dienten wenigstens nur zur Leitung der beiden von den Polen aus in entgegengesetzter Richtung gehenden Ströme von Elektricität und Substanz. Die Zersetzung eines Wasser- oder Salztheilchens kann daher an jedem der Pole stattfinden, und, wenn sie einmal zu Stande gekommen, ist sie für die Zeit beendet, da keine Recombination stattfindet, ausgenommen, dafs die momentane Vereinigung des fortgeführten Partikels mit der Elektricität so betrachtet werden kann.

491) Die letzte Ansicht über diesen Gegenstand stammt meines Wissens von Hrn. Hachette her, und datirt sich vom October 1832 [4]). Er äufsert sie gele-

1) *Ann. de chim. et de phys. T. XXVIII p.* 202.

2) Ebendaselbst, *p.* 202.

3) Ebendaselbst, *p.* 197. 198.

4) Ebendaselbst, *T. LI p.* 73. (Annal. Bd. XXVII S. 395.)

gentlich bei Beschreibung der Zersetzung des Wassers durch magneto-elektrische Ströme (346). Er sagt: Eins der Resultate des Versuches besteht darin, dafs es für die chemische Zersetzung des Wassers nicht nöthig ist, wie man vorausgesetzt hat, dafs die Wirkung der beiden Elektricitäten, der positiven und negativen, gleichzeitig vorhanden sey.

492) Es ist mehr denn wahrscheinlich, dafs viele andere Ansichten über die elektro-chemische Zersetzung publicirt worden sind, und unter ihnen vielleicht einige, welche von den obigen abweichen, und, wäre ich bekannt mit ihnen, selbst meiner eigenen Ueberzeugung nach, die Bekanntmachung meiner Ansichten unnöthig machen. Sollte diefs der Fall seyn, so bedaure ich meine Unkenntnifs derselben und bitte deren Verfasser um Entschuldigung.

---

493) Dafs die elektro-chemische Zersetzung nicht von irgend einer directen Anziehung oder Abstofsung der Pole (darunter die metallischen Enden entweder der voltaschen Batterie oder des Apparats der gewöhnlichen Elektrisirmaschine verstanden) (312) auf die sie berührenden oder ihnen benachbarten Elementen abhange, geht sehr deutlich aus den in der Luft angestellten Versuchen hervor (462. 465), wo die entwickelten Substanzen nicht an einem der Pole angehäuft, sondern, vermöge der Richtung des Stroms, an den Enden der zersetzten Substanz entwickelt, ich möchte sagen ausgestofsen wurden. Allein trotz der aufserordentlichen Unähnlichkeit in der Beschaffenheit der Luft und der Metalle, und der fast gänzlichen Verschiedenheit zwischen ihnen in Bezug auf Leitung der Elektricität und Ladung mit derselben, kann es vielleicht noch behauptet werden, wiewohl ganz hypothetisch, dafs nun die angränzenden Luftportionen die Flächen oder Orte der Attraction seyen, wie es nach der Voraussetzung früher die Metalle waren. Um die-

sen und andere Punkte zu erläutern, bemühte ich mich eine Vorrichtung zu ersinnen, durch welche ich einen Körper gegen eine Wasserfläche so gut wie gegen Luft oder Metall zersetzen könnte, und diefs gelang mir unzweideutig auf folgende Weise. Da der Versuch, um erfolgreich zu werden, aus sehr natürlichen Gründen viele Vorsichtsmafsregeln erfordert, und ich mich zur Erläuterung der Ansichten, die ich aufzustellen wagen will, späterhin auf ihn berufen mufs, so werde ich ihn ausführlich beschreiben.

494) Ein vier Zoll hoher und eben so viel im Durchmesser haltender Glascylinder (Fig. 6 Taf. III) war querüber getheilt durch eine Scheidewand *a* von Glimmer, die von seinem Rande anderthalb Zoll herabging und an den Seiten vollkommen wasserdicht schlofs. Ein drei Zoll breiter Platinspatel *b* ward an der einen Seite der Scheidewand in den Cylinder gestellt, und daselbst durch einen am Boden liegenden Glasklotz festgehalten, so dafs von dem Gase, welches im Laufe des Versuchs an ihm erzeugt wurde, nichts jenseits der Glimmerwand aufsteigen und daselbst Ströme in der Flüssigkeit erzeugen konnte. Eine starke Lösung von schwefelsaurer Magnesia wurde, mit sorgfältiger Vermeidung allen Spritzens, in den Cylinder gegossen, bis sie etwas über den unteren Rand der Glimmerwand *a* emporgestiegen war; es wurde sorgfältig darauf gesehen, dafs in der linken oder *c* Seite des Cylinders weder das Glas noch der Glimmer oberhalb des Niveaus der Flüssigkeit durch Erschütterungen benäfst wurde. Ein dünnes, sauberes und wohl mit destillirtem Wasser durchnäfstes Korkstück wurde nun auf der *c* Seite sanft auf die Lösung gesetzt, und auf dasselbe langsam destillirtes Wasser gegossen, bis diefs auf der Lösung der schwefelsauren Magnesia eine $\frac{1}{8}$ Zoll dicke Schicht bildete. Jetzt wurde das Ganze einige Minuten stehen gelassen, damit alle am Korke haften gebliebene Lösung herabgesunken, oder von dem Wasser, das ihn trug, entfernt worden

war; dann wurde wieder destillirtes Wasser in ähnlicher Weise hinzugefügt, bis es beinahe den Rand des Cylinders erreichte. Auf diese Weise nahm die Lösung des Bittersalzes den ganzen unteren Theil des Cylinders und rechts von der Glimmerwand auch den oberen Theil desselben ein; allein links von der Scheidewand ruhte auf dieser Lösung eine anderthalb Zoll dicke Wasserschicht *cd*, und zwar, wie es sich bei horizontaler Durchsicht ergab, in einer sehr scharf abgeschnittenen Berührungsfläche. Ein zweiter Platinpol *e* ward gerade unter der Oberfläche des Wassers angebracht, und zwar in einer fast horizontalen Lage, nur so viel geneigt, dafs das während der Zersetzung entwickelte Gas entweichen konnte. Der untergetauchte Theil war drei und einen halben Zoll lang und einen breit, und durch eine etwa sieben Achtelzoll dicke Schicht Wasser von der Bittersalzlösung geschieden.

495) Der letztere Pol *e* wurde nun mit dem negativen Ende einer voltaschen Batterie von vierzig Paaren vierquadratzölliger Platten verbunden, der andere Pol *b* dagegen mit dem positiven Ende derselben. An beiden Polen fand Wirkung und Gasentwicklung statt; allein durch die Dazwischenkunft des reinen Wassers war die Zersetzung, verglichen mit der, welche die Batterie in einer gleichförmigen Lösung hervorgebracht haben würde, sehr schwach. Nach einer kleinen Weile (weniger denn eine Minute) erschien auch Magnesia an der negativen Seite; *allein sie erschien nicht am negativen Pol*, sondern im Wasser, an der Berührungsfläche zwischen Wasser und Lösung; als man horizontal durch den Cylinder sah, konnte man wahrnehmen, dafs sie auf der Lösung lag, und sich nicht über ein Viertelzoll über dieselbe erhob, während das übrige Wasser bis zum Pol hin vollkommen klar war. Bei Unterhaltung der Wirkung erregten die vom negativen Pol aufsteigenden Wasserstoffgasblasen einen Wirbel im Wasser, welcher in der Mitte empor- und an den Seiten herabstieg, und dem gerade

unter dem Pol befindlichen Theil der Magnesiawolke das Ansehen gab, wie wenn er von diesem Pol angezogen würde; diese Erscheinung war indefs ganz und gar eine Wirkung der Ströme, und stellte sich erst ein, lange nachdem die verlangten Phänomene hinreichend ausgemittelt worden waren.

496) Nach einer Weile wurde die voltasche Communication unterbrochen, und die Pole mit möglichst geringer Erschütterung aus dem Wasser und der Lösung gezogen, damit die an ihnen haftende Flüssigkeit untersucht werden konnte. Der Pol *e* zeigte bei Berührung mit Kurkumäpapier keine Spur von Alkali; es konnte nichts als reines Wasser an ihm aufgefunden werden. Der Pol *b* dagegen, wiewohl aus einer gröfseren Tiefe und Menge von Flüssigkeit hervorgezogen, wurde so sauer befunden, dafs er unzweideutig auf Lackmus, auf die Zunge und andere Prüfmittel einwirkte. Hier waren also durchaus keine alkalischen Salze dazwischen getreten, welche zuerst eine Zersetzung erlitten, und dann durch einen blofs chemischen Procefs die Abscheidung der Magnesia entfernt von den Polen bewirkten.

Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und immer mit demselben Erfolg.

497) Da man nun die bei elektro-chemischen Zersetzungen ausgeschiedene Substanz erscheinen lassen kann gegen Luft (465. 469), welche nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch kein Leiter ist, auch nicht zersetzt wird, — oder gegen Wasser (495), welches leitend und zersetzbar ist, oder gegen Metallpole, welche vortreffliche Leiter, aber unzersetzbar sind, — so scheint wenig Grund vorhanden, die Erscheinungen im Allgemeinen von einer *Anziehung* oder von anziehenden Kräften solcher Pole, wenn diese auf gewöhnliche Weise angewandt werden, abzuleiten, da man in den beiden ersteren Fällen schwerlich dergleichen Anziehungen annehmen kann.

498) Es liefse sich sagen, dafs in diesen Fällen die

Flächen der Luft oder des Wassers zu Polen würden, und als solche anziehende Kräfte ausübten; allein welchen Beweis hat man dafür? die Thatsache, dafs die entwickelten Substanzen sich daselbst sammeln, kann nicht als ein solcher angenommen werden, denn sie ist es gerade, die erklärt werden soll. Vielleicht könnte man auch sagen, im feuchten Leiter sey ein jeder Querschnitt wie der, wo im gegenwärtigen Falle Lösung und Wasser sich berühren, als ein Pol zu betrachten. Allein diefs scheint mir nicht die Ansicht Derjenigen, oder wenigstens Einiger Derjenigen, gewesen zu seyn, die über diesen Gegenstand geschrieben haben; und ist auch unvereinbar mit den von ihnen angenommenen Gesetzen für die Abnahme der Kraft mit zunehmender Entfernung von den Polen.

499) Grotthufs zum Beispiel beschreibt die Pole als Centra von anziehenden und abstofsenden Kräften (481), die sich umgekehrt wie die Quadrate der Entfernungen verändern, und daher, sagt er, werde ein Theilchen, dafs sich irgendwo zwischen den Polen befinde, mit constanter Kraft angetrieben. Allein die resultirende Kraft, welche aus der von ihm angenommenen Combination entspringt, würde keinesweges überall constant, vielmehr an den Polen am stärksten seyn, und von diesen nach der Mitte hin abnehmen. Grotthufs hat jedoch, zufolge meiner Versuche (502. 505) *in der Thatsache* Recht, dafs die auf die Theilchen wirkende Kraft überall im ganzen Bogen gleich stark ist, wenn man die Bedingungen des Versuchs möglichst einfach gemacht hat; allein diese Thatsache widerspricht seiner Theorie, und, wie ich glaube, auch allen Theorien, welche die Zersetzungen von einer Anziehungskraft der Pole ableiten.

500) Sir Humphry Davy [1]), welcher auch von der *Abnahme* der Kraft mit Zunahme der Entfernung von den Polen spricht (483), nimmt an, dafs wenn auch beide

1) *Philosoph. Transact.* 1807, *p.* 42.

Pole zersetzend auf die Substanzen einwirken, doch die Zersetzungskraft nach der Mitte hin *abnehme*. In der Angabe dieser Thatsache widerspricht er Grotthufs, und er erwähnt eines Versuchs, bei welchem schwefelsaures Kali, das in einem feuchten Leiter von constanter Länge in verschiedene Entfernungen von den Polen gebracht worden war, zersetzt wurde, wenn es sich nahe an den Polen befand, aber nicht, wenn es von ihnen entfernt war. Diefs würde sich auch nothwendig aus der Theorie ergeben, welche die Pole als Attractions- und Repulsionscentra betrachtet; allein ich habe die Angabe durch keine weiteren Versuche unterstützt gefunden (505), und in dem einen, von Davy erwähnten rührte die Erscheinung unzweifelhaft von einer der vielen mit solchen Untersuchungen verknüpften Störungen her.

501) Ein Glasgefäfs ward durch eine senkrecht befestigte Platinplatte in zwei gleiche Zellen getheilt. Darüber wurde eine Haube (*head*) von Glimmer befestigt, um das bei dem Versuche entwickelte Gas aufzufangen, dann jede Zelle und der Raum unter dem Glimmer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Als Pole wurden zwei Platindrähte angewandt, von denen jeder sich in einer Platinplatte endigte. Jeder war in eine Röhre eingeschlossen und in deren einem Ende luftdicht befestigt, so dafs er darin beweglich war, und doch das an ihm entwickelte Gas gesammelt werden konnte. Die Röhren wurden mit den Säuren gefüllt und eine von ihnen in jede Zelle getaucht. Jeder Platinpol war an der Oberfläche gleich der einen Seite der Platinwand in der Mitte des Glasgefäfses, und das Ganze konnte betrachtet werden als eine Vorrichtung zwischen den Polen der Batterie eines feuchten, zersetzbaren Leiters, der in der Mitte durch ein dazwischen gesetztes Platindiaphragma getheilt war. Erforderlichenfalls konnte einer der Pole leicht weiter in der Röhre hinaufgezogen werden, und dann war das Platindiaphragma nicht mehr in der Mitte des feuch-

ten Leiters. Allein es mochte sich bei dieser Vorrichtung in der Mitte oder an den Seiten befinden, so entwickelte sich an ihm immer eine eben so grofse Menge Sauerstoff und Wasserstoff wie an den beiden äufseren Platten [1]).

502) Wenn die Galvanometerdrähte in Platten endigen und diese getaucht sind in verdünnte Säure, welche in einem regelmäfsig geformten rectangulären und an beiden Enden durch Pole von gleichem Querschnitt wie die Flüssigkeit mit der voltaschen Säule verbundenen Glastrog enthalten ist, so wird ein Theil der Elektricität durch den Galvanometer gehen und eine gewisse Ablenkung bewirken. Und wenn die Platten immer in derselben Entfernung von einander und von den Seiten des Trogs gehalten werden, wenn sie stets einander parallel und gleichförmig in Bezug auf die Flüssigkeit gestellt sind, so wird der Galvanometer, seine Platten mögen nahe der Mitte der zersetzt werdenden Lösung oder nahe den Enden derselben eingetaucht seyn, doch immer dieselbe Ablenkung, und folglich dieselbe elektrische Wirkung anzeigen.

503) Klar ist, dafs wenn die Weite des zersetzt werdenden Leiters variirt, wie es immer der Fall ist, wenn blofse Drähte oder Platten als Pole in eine Lösung getaucht oder von dieser rings umgeben sind, sich kein constanter Ausdruck für die Wirkung auf ein einzelnes im Laufe des Stromes liegendes Theilchen geben, noch irgend ein nützlicher Schlufs in Bezug auf die vermeintliche Anziehungs- oder Abstofsungskraft der Pole ziehen läfst. Die Kraft wird sich verändern, je nachdem der Abstand von den Polen sich verändert, je nachdem das Theilchen sich gerade zwischen den Polen oder mehr

1) Bei diesem und ähnlichen Versuchen sind gewisse Vorsichtsmafsregeln nöthig, die man nur verstehen und befolgen kann, wenn man die im ersten Theil der sechsten Reihe dieser Untersuchungen beschriebenen Erscheinungen kennen wird.

oder weniger auf einer Seite befindet, und gar je nachdem es den Seiten des Gefäſses näher oder ferner liegt, oder die Gestalt des Gefäſses selbst sich ändert, und in der That wird sich, durch zweckmäſsige Veränderungen in der Form der Vorrichtung, die auf ein einziges Theilchen wirkende Kraft verstärken, schwächen oder unveränderlich erhalten lassen, der Abstand dieses Theilchens von den Polen mag dabei unveränderlich bleiben oder gröſser oder kleiner werden.

504) Nach zahlreichen Versuchen bin ich zu dem Glauben geführt, den folgenden allgemeinen Ausdruck für richtig zu halten, doch beabsichtige ich, ihn viel weiter zu prüfen, und wünsche daher, daſs er gegenwärtig nicht für durchaus genau angesehen werde. Die Summe der chemischen Zersetzung ist constant für jeden Querschnitt eines zersetzt werdenden Leiters von gleichförmiger Beschaffenheit, welche Entfernung auch die Pole von einander oder von dem Querschnitt haben mögen, oder wie auch der Querschnitt die Ströme durchschneide, sey es senkrecht oder schief, so daſs er fast von Pol zu Pol reicht, oder, wie auch der Querschnitt gestaltet seyn möge, eben, gekrümmt oder unregelmäſsig im höchsten Grad; vorausgesetzt nur, daſs der elektrische Strom in constanter Quantität erhalten werde (377) und daſs der Durchschnitt alle Theile des durch den zersetzt werdenden Leiter gehenden Stromes einschlieſse.

505) Ich habe Grund zu glauben, daſs dieser Satz sich noch mehr verallgemeinern und folgendergestalt ausdrücken lasse: Bei constanter Quantität von Elektricität ist für jeden zersetzt werdenden Leiter, bestehe dieser aus Wasser, Salzlösungen, Säuren, geschmolzenen oder sonstigen Körpern, auch der Betrag der elektrochemischen Action eine constante Gröſse, d. h. aequivalent einem normalen auf der gewöhnlichen Affinität beruhenden chemischen Effect. Ich habe diese Untersuchung mit

mehren anderen in Arbeit, und werde sie in einer der folgenden Abhandlungen mittheilen.

506) Wider die Hypothesen, dafs Anziehung von den Polen die Ursache der elektro-chemischen Zersetzung sey, liefsen sich noch viele andere Gründe anführen; doch will ich lieber zu der Ansicht übergehen, die mir vereinbarer mit den Thatsachen scheint, und nur noch die Bemerkung machen, dafs, wenn die Zersetzung mittelst der voltaschen Batterie von der Anziehung der Pole oder der sie umgebenden Theile abhinge, diese elektrische Anziehung, da sie stärker ist als die gegenseitige Anziehung der getrennten Theilchen, stärker seyn würde, wenn auch nicht als die stärkste, doch als eine sehr starke chemische Anziehung, wie sie z. B. zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, Kalium und Sauerstoff, Chlor und Natrium, Säure und Alkali u. s. w. stattfindet; — eine Folgerung, welche, obgleich vielleicht nicht unmöglich, doch beim gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse sehr unwahrscheinlich erscheint.

507) Die Ansicht des Hrn. De La Rive (489), und auch die der HH. Riffault und Chompré (485) von der Art, wie die elektro-chemische Zersetzung bewirkt wird, ist sehr verschieden von der bereits betrachteten, und wird nicht durch Gründe oder Thatsachen gegen die letztere vertheidigt. Genommen wie sie von dem ersteren Physiker aufgestellt ist, scheint sie mir unzureichend, die von mir beschriebenen Versuche über Zersetzung gegen Luft- (462. 469) und Wasserflächen (495) zu erklären. Denn, wenn man auch zwischen Metallen und feuchten Leitern die physikalischen Verschiedenheiten, welche Hr. de la Rive annimmt, um die Durchlassung der aus Substanz und Elektricität gebildeten Verbindung durch letztere (die feuchten Leiter), und die Durchlassung der bloſsen Elektricität durch erstere (die Metalle) zu erklären, für einen Augenblick zugiebt, so ist doch

das Verhältnifs der Luft zu einem Metall in elektrischer Hinsicht so klein, dafs man, statt der Ersetzung des letzteren durch die erstere (462) eine gerade umgekehrte Wirkung erwarten sollte. Und selbst wenn man diefs einräumt, würde doch der Versuch mit dem Wasser (495) auf einmal alles niederschlagen, indem der zersetzende Pol dabei aus einer Substanz besteht, welche als fähig, die Verbindung von Elektricität und Substanz zu leiten, angesehen wird.

508) Was die Ansichten der HH. Riffault und Chompré betrifft (485), so ist das Vorkommen einer Ablagerung im Laufe des Stroms den wohlbekannten Wirkungen, welche bei den bis heute angewandten Formen des Versuchs erhalten wurden, so zuwider, dafs es bewiesen werden mufs, bevor die darauf beruhende Hypothese berücksichtigt zu werden braucht.

509) Die Betrachtung der verschiedenen Theorien über die elektro-chemische Zersetzung hat mir, während sie mich mifstrauisch machte, Zutrauen gegeben, ihre Zahl um eine zu vermehren; denn erst dadurch, dafs die, welche ich vorschlage, nach der reiflichsten Ueberlegung, die ungeheure Sammlung der zu diesem Zweig der Wissenschaft gehörigen Thatsachen zu erklären, und mit ihr übereinzustimmen, von keiner derselben widersprochen zu werden scheint, bin ich ermuthigt sie aufzustellen.

510) Die elektro-chemische Zersetzung beruht, wie bekannt, wesentlich auf dem *Strom* von Elektricität. Ich habe gezeigt, dafs in gewissen Fällen (375) die Zersetzung proportional ist der durchgegangenen Elektricitätsmenge, gleichviel welche Intensität sie oder ihre Quelle besitzt, und dafs dasselbe wahrscheinlich für alle Fälle richtig ist (377), selbst wenn man einerseits die Sache in gröfster Allgemeinheit und andererseits den Ausdruck in grofser Genauigkeit nimmt.

511) Indem ich hier von dem Strome spreche, sehe ich mich genöthigt noch umständlicher zu seyn als bei

einer früheren Gelegenheit (283), da hierin die Ansichten der Physiker sehr verschieden sind, wiewohl sie, was die Wirkung des Stroms betrifft, übereinstimmen. Einige Physiker nehmen, mit Franklin, nur Ein elektrisches Fluidum an; und diese müssen hinsichtlich der allgemeinen Gleichförmigkeit und des Charakters des Stroms übereinkommen. Andere nehmen zwei elektrische Fluida an, und bei diesen finden sich sonderbare Abweichungen.

512) Die HH. Riffault und Chompré z. B. sind der Meinung, der positive wie der negative Strom bewirke für sich Zersetzung, und sie behaupten, der positive Strom sey *kräftiger* als der negative [1]), indem salpetersaures Natron unter gleichen Umständen von dem ersteren zersetzt werde, von letzteren aber nicht.

513) Hr. Hachette [2]) sagt: Es ist für die Zersetzung des Wassers nicht nöthig, wie man geglaubt hat, dafs die Wirkung der beiden Elektricitäten, der positiven und negativen, gleichzeitig geschehe. Dieser Satz, verstehe ich ihn recht, schliefst ein, dafs man die eine Elektricität unabhängig von der anderen erhalten und zu Zersetzungen anwenden könne.

514) Die Ansicht des Hrn. de la Rive stimmt bis zu einem gewissen Grade mit der des Hrn. Hachette, denn er nimmt an, die beiden Elektricitäten zersetzen gesonderte Portionen Wasser (490) [3]). An einer Stelle spricht er von den beiden Elektricitäten als zwei Einflüssen, wodurch er vielleicht vermeiden wollte, eine entschiedene Meinung über das unabhängige Daseyn elektrischer Fluida zu äufsern. Da aber angenommen wird, diese Einflüsse verbinden sich mit den in Freiheit gesetzten Elementen durch eine Art von chemischer Wahlverwandtschaft und verstecken so lange gänzlich ihren Cha-

1) *Annal. de chim.* 1807, *T. LXIII p.* 84.

2) Ebendaselbst, 1832, *T. LI p.* 73.

3) Ebendaselbst, 1825, *T. XXVIII p.* 197. 201.

rakter, so giebt diefs der Idee viel Schwankendes, in sofern eine solche Art von Verbindung nur denkbar ist zwischen Dingen, die eine unabhängige Existenz besitzen. Die beiden elementaren elektrischen Ströme, welche sich von Pol zu Pol in entgegengesetzten Richtungen bewegen, bilden den gewöhnlichen *voltaschen Strom.*

515) Hr. Grotthufs ist zu glauben geneigt, die Elemente des Wassers verbänden sich bei ihrer Trennung an den Polen mit den Elektricitäten und würden so Gase. Hrn. de la Rive's Ansicht ist dieser gerade entgegengesetzt, denn nach ihn sind die Elemente während ihres Durchgangs durch die Flüssigkeit Verbindungen mit den Elektricitäten, und bei ihrer Entwicklung an den Polen werden sie deselektrisirt.

516) Ich habe unter den vielen zur Stütze dieser Ansichten angeführten oder auf elektro-chemische Zersetzungen oder elektrische Ströme bezüglichen Versuche nachgesehen, ob einer darunter mehr für die Theorie von zwei Elektricitäten spreche als für die von einer Elektricität; allein ich habe nicht eine einzige Thatsache auffinden können, die diefs im Stande wäre. In der Annahme der Hypothese von zwei Elektricitäten bin ich viel weniger im Stande gewesen, den geringsten Grund zu dem Glauben zu finden, dafs in dem Strome die eine Elektricität kräftiger sey als die andere, oder dafs eine ohne die andere vorhanden seyn könne, oder dafs die eine auch nur im geringsten Grade verändert werden könne, ohne dafs nicht bei der andern eine entsprechende Verbindung eintrete. Wenn, bei der Voraussetzung von zwei Elektricitäten, ein Strom von der einen ohne den der anderen erhalten, oder der Strom der einen mehr als der der anderen verstärkt oder geschwächt werden könnte, so würde sicherlich eine Veränderung in den chemischen oder magnetischen Wirkungen oder in beiden zu erwarten seyn; allein solche Veränderungen sind nicht beobachtet worden. Wenn ein Strom so geleitet wird, dafs

er in einem Theile seines Laufes chemisch, und in einem anderen magnetisch wirkt, so findet man immer, dafs die beiden Wirkungen zusammen auftreten. Meines Wissens ist noch nicht ein Strom hervorgebracht, welcher chemisch wirkte und nicht magnetisch, eben so wenig wie einer, der als Magnet wirkte und nicht *zu gleicher Zeit* auch chemisch [1]).

517) *Blofs nach den Thatsachen zu urtheilen*, giebt es nicht den geringsten Grund, das Wesen (*influence*), welches in dem, was wir in Metallen, geschmolzenen Körpern, feuchten Leitern oder selbst in Luft, in Flammen und verdünnten elastischen Mitteln einen elektrischen Strom nennen, vorhanden ist, als ein Zusammengesetztes oder Complicirtes zu betrachten. Es ist niemals in einfachere oder elementare Wesen zerlegt worden, und läfst sich vielleicht am besten betrachten als *die Axe einer Kraft, die nach entgegengesetzten Richtungen genau gleich starke aber entgegengesetzte Wirkungen ausübt* (*an axis of power having contrary forces, exactly equal in amount, in contrary directions*).

518) Was die elektro-chemische Zersetzung betrifft, so scheint mir, dafs der Effect hervorgebracht wird durch eine in Richtung des elektrischen Stromes ausgeübte *innere Corpuscular-Action*, und dafs sie herrührt von einer Kraft, *die entweder der gewöhnlichen chemischen Affinität* der vorhandenen Körper *hinzutritt* oder *dieser Richtung verleiht*. Der sich zersetzende Körper kann betrachtet werden als eine Masse wirkender Theilchen, von denen alle die, welche in dem Laufe des elektrischen Stromes liegen, zu der Endwirkung beitragen; und dadurch, dafs die gewöhnliche chemische Affinität durch den Einflufs des elektrischen Stromes, parallel seinem Laufe, in der einen Richtung verringert, geschwächt oder

1) Thermo-elektrische Ströme machten keine Ausnahme, weil sie, wenn sie nicht chemisch wirken, auch keine Ströme sind.

theilweise neutralisirt, und in der andern verstärkt und unterstützt wird, geschieht es, dafs die verbundenen Theilchen eine Neigung haben, entgegengesetzte Wege einzuschlagen.

519) In dieser Ansicht *hängt der Effect wesentlich ab von der entgegengesetzten chemischen Affinität* der Theilchen entgegengesetzter Art. Die Theilchen *a*, *a*, Fig. 7 Taf. III, können nicht anders von einem Pol *N* zum andern Pol *P* übergeführt werden, als wenn sie Theilchen *b*, *b* der entgegengesetzten Art finden, welche bereit sind in entgegengesetzter Richtung zu wandern; denn es ist nur ihre gesteigerte Affinität zu solchen Theilchen, verbunden mit der geschwächten Affinität zu den auf ihrem Wege hinter ihnen liegenden, wodurch sie vorwärts getrieben werden; und wenn ein Theilchen *a*, Fig. 8, an dem Pole anlangt, wird es ausgeschlossen oder in Freiheit gesetzt, weil das Theilchen *b* von entgegengesetzter Art, mit dem es einen Augenblick zuvor in Verbindung war, unter der überführenden Wirkung des Stroms eine gröfsere Verwandtschaft hat zu dem in seinem Wege vor ihm liegenden Theilchen *a'* als zu dem Theilchen *a*, zu welchem seine Verwandtschaft geschwächt worden ist.

520) So lange man nur ein einziges zusammengesetztes Theilchen betrachtet, kann man den Fall für analog mit einer gewöhnlichen Zersetzung ansehen; denn bei Fig. 8 kann man sich denken, es werde *a* durch die überwiegende Verwandtschaft von *a'* zu *b* aus der Verbindung *ab* getrieben, und *a'* bekomme diese höhere Verwandtschaft durch die relative Lage, welche *a'b* und *a* in Bezug auf die Richtung der Axe der von dem Strome herbeigeführten elektrischen Kraft (517) einnehmen. Da aber alle zusammengesetzten Theilchen im Laufe des Stroms, mit Ausnahme der die Pole unmittelbar berührenden, gemeinschaftlich wirken und aus elementaren Theilchen bestehen, welche, während sie nach einer Richtung hin austreiben, nach der anderen ausgetrieben werden,

so wird der Fall verwickelter, jedoch nicht schwieriger zu begreifen.

521) Es wird hier nicht vorausgesetzt, dafs die thätigen Theilchen in einer geraden Linie zwischen den Polen liegen. Die Wirkungslinien, welche man als Repräsentanten der elektrischen Ströme ansehen kann, die eine zersetzt werdende Flüssigkeit durchlaufen, haben in vielen Fällen eine sehr unregelmäfsige Gestalt; und selbst in dem einfachsten Fall, dafs zwei Drähte oder Spitzen als Pole in einen Tropfen oder eine gröfsere Portion einer Flüssigkeit eingetaucht sind, müssen diese Linien von den Polen aus rasch divergiren; und die Richtung, in welcher die chemische Verwandtschaft zwischen den Theilchen die stärkste Abänderung erleidet (519. 520), wird sich mit der Richtung dieser Linien verändern und beständig mit ihnen übereinstimmen. Allein selbst in Bezug auf diese Linien soll nicht vorausgesetzt seyn, dafs die aufeinander wirkenden Theilchen ihnen nothwendig parallel liegen, sondern nur, dafs sie im Allgemeinen mit deren Richtung übereinstimmen. Zwei Theilchen, nehmen wir an, werden in ihren gewöhnlichen chemischen Beziehungen zu einander nicht gestört, wenn sie gegen das ihnen benachbarte Stück des elektrischen Stroms in einer senkrechten Linie liegen, dagegen in ihrer Verwandtschaft erhöht, wenn ihre Verbindungslinie nach einer Seite hin gegen den Strom neigt, geschwächt, wenn diese Linie nach der andern Seite hin neigt, und endlich wird der Effect ein Maximum, wenn die Linie dem Strome parallel liegt.

522) Dafs die Wirkungen, wie sie auch beschaffen seyn mögen, häufig in schiefen Richtungen stattfinden, erhellt daraus, dafs sie sich auf Theilchen erstrecken, die in vielen Fällen nicht in gerader Linie zwischen den Polen

liegen. Wenn so z. B. Drähte als Pole in einem mit einer Lösung gefüllten Glase angewandt werden, geschehen die Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen auch rechts und links von der geraden Linie zwischen den Polen, so wie überhaupt allenthalben, wohin die Ströme sich erstrecken, wie es viele Versuche beweisen; sie müssen daher oft zwischen Theilchen stattfinden, die gegen den Strom schief liegen. Noch schiefer gegen die Bahn der Ströme müssen häufig die Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen eintreten, wenn ein Metallgefäfs die Lösung enthält und den einen Pol bildet, während eine blofse Spitze oder ein Draht als anderer Pol genommen ist.

523) Die Theorie, welche ich aufzustellen wagte, erfordert (beinahe) die Annahme, dafs die elementaren Theilchen eines der elektro-chemischen Zersetzung fähigen zusammengesetzten Körpers einen Einflufs auf einander ausüben, der sich über diejenigen hinausstreckt, mit denen sie in unmittelbarer Berührung stehen. So mufs für das Wasser angenommen werden, dafs ein Wasserstofftheilchen, welches mit einem Sauerstofftheilchen verbunden ist, sich gegen andere Sauerstofftheilchen, wiewohl diese mit anderen Wasserstofftheilchen verbunden sind, nicht ganz indifferent verhalte, sondern eine Verwandtschaft oder Anziehung gegen sie äufsere, welche, obgleich unter den gewöhnlichen Umständen nicht so stark als die, durch welche es mit seinem eigenen Sauerstofftheilchen verbunden ist, dieselbe doch unter dem in einer bestimmten Richtung thätigen elektrischen Einflufs gar übertreffen kann. Diefs allgemeine Verhalten der in Verbindung stehenden Theilchen zu andern, mit denen sie nicht verbunden sind, zeigt sich deutlich genug bei vielen rein chemischen Vorgängen, besonders bei denen, wo blofs partielle Zersetzungen stattfinden, so wie bei Berthollet's Versuchen über die Wirkungen der Quantität auf die Verwandtschaft; und wahrscheinlich steht dasselbe in

in Beziehung und Zusammenhang mit der Aggregationsanziehung, sowohl bei festen als flüssigen Körpern. Es ist merkwürdig, dafs bei Gasen und Dämpfen, denen die Aggregationsanziehung fehlt, auch die zersetzende Kraft der Elektricität anscheinend ausbleibt und zugleich der chemische Einflufs der Masse nicht mehr wahrnehmbar ist. Nicht unwahrscheinlich beruht die Unzersetzbarkeit in diesen Fällen auf der Abwesenheit jener gegenseitigen Anziehung der Theilchen, welche die Ursache der Aggregation ist.

524) Ich hoffe nun meine Ansicht über die Ursache der elektro-chemischen Zersetzung, wenn auch in allgemeinen Ausdrücken, doch deutlich angegeben zu haben, so weit diese Ursache für jetzt nachgewiesen und verstanden werden kann. Ich denke mir die Effecte als entsprungen aus *inneren*, der in Zersetzung begriffenen Substanz angehörigen Kräften, und nicht aus *äufserlichen*, wie sie betrachtet werden könnten, wenn sie unmittelbar von den Polen abhingen. Ich nehme an, die Wirkungen seyen Folge einer durch den elektrischen Strom hervorgebrachten Abänderung der chemischen Verwandtschaft der in oder neben der Bahn des Stromes liegenden Theilchen, durch welche diese das Vermögen erlangen, in einer Richtung stärker als in der andern zu wirken, demgemäfs durch eine Reihe folgweiser Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen in entgegengesetzten Richtungen fortgeführt, und endlich an den in Richtung des Stromes liegenden Gränzen des in Zersetzung begriffenen Körpers ausgetrieben oder ausgeschlossen werden, und *dieses* in gröfserer oder geringerer Menge, je nachdem der Strom mehr oder weniger stark ist (377). Ich glaube daher, es würde philosophischer seyn und die Thatsachen unmittelbarer bezeichnen, von dem zersetzt werdenden Körper in Bezug auf den durch ihn gehenden Strom zu sprechen, als in Bezug auf die mit ihm in Berührung stehenden sogenannten Pole; und demgemäfs zu sagen,

dafs, während der Zersetzung, Sauerstoff, Chlor, Jod, Säuren u. s. w. zu dem negativen Ende, und verbrennliche Stoffe, Metalle, Alkalien, Basen u. s. w. zu dem positiven Ende der zersetztwerdenden Substanz übergeführt werden (467). Ich glaube nicht, dafs eine Substanz in dem elektrischen Strom weiter fortgeführt werden kann als bis zu dem Punkte, wo sie aufhört Theilchen zu finden, mit denen sie im Stande ist sich zu verbinden. Als Thatsachen, die diese Ansichten erläutern, kann ich mich zunächst auf die bereits beschriebenen, in Luft (465) und in Wasser (495) angestellten Versuche beziehen; jetzt will ich ihnen noch einige andere hinzufügen.

525) Um zu zeigen, dafs die Zersetzung und die Fortführung der Elemente abhängig sey von der chemischen Verwandtschaft der anwesenden Substanzen, wurden Versuche mit Schwefelsäure in folgender Weise angestellt. Es wurde verdünnte Schwefelsäure bereitet; ihr specifisches Gewicht war 1021,2. Nun wurde auch eine Lösung von schwefelsaurem Natron bereitet, von solcher Stärke, dafs ein Maafs von derselben genau so viel Schwefelsäure enthielt als ein gleiches Maafs von jener verdünnten Säure. Ferner wurde bereitet eine Lösung von reinem Natron und eine von reinem Ammoniak, jede von solcher Stärke, dafs ein Maafs derselben genau von einem Maafse der verdünnten Schwefelsäure gesätigt wurde.

526) Es wurden vier Glastassen wie in Fig. 9 Taf. III aufgestellt, siebenzehn Maafs der verdünnten Schwefelsäure (525) in jede der Tassen *a* und *b*, und siebenzehn Maafs der Lösung des schwefelsauren Natrons in jede der Tassen *A* und *B* gegossen. Zur Verbindung von *a* und *b* mit *A* und *B* wurde Asbest angewandt, welcher gut mit Säure gewaschen, darauf der voltaschen Säule ausgesetzt, gut mit Wasser gewaschen und nun durch Ausdrücken getrocknet worden war; die Stücke waren an Gewicht möglichst gleich, und so kurz, als es

mit ihrem Zweck, eine wirksame Verbindung herzustellen, verträglich war. *b* und *A* waren durch zwei an die Enden eines Drahts gelöthete Platten oder Pole von Platin verbunden, und die Tassen *a* und *B* standen durch ähnliche Platten in Verbindung mit einer voltaschen Batterie von vierzig Paaren vierquadratzölliger Platten, nämlich *a* mit dem negativen und *B* mit dem positiven Pole derselben. Die Batterie, welche nicht stark geladen worden, wurde über eine halbe Stunde geschlossen erhalten. Hiedurch wurde die Gewifsheit erhalten, dafs ein gleicher Strom durch *ab* und durch *AB* ging, und sowohl dort als hier eine gleiche Menge gleich starker Säure seiner Wirkung unterworfen ward, nur dafs sie dort blofs in Wasser gelöst, hier zugleich an ein Alkali gebunden war.

527) Bei Unterbrechung der Batterie wurden die Asbeststücke ausgehoben und die an ihren Enden hängenden Tropfen in die respectiven Tassen fallen gelassen. Die Säuren in *a* und *b* wurden zuerst verglichen, zu dem Ende tarirte ich zwei Abdampfschalen und gofs die Säure von *a* in die eine und die von *b* in die andere; da die eine etwas schwerer war als die andere, brachte ich ein Tröpfchen aus der schwereren in die leichtere, um sie an Gewicht gleich zu machen. Beim Neutralisiren mit der Natronlösung (525) erforderte die Säure aus *a* oder der negativen Tasse 15 Theile Natronlösung, und die aus *b* oder der positiven Tasse 16,3 Theile. Dafs die Summe hievon nicht 34 ist, rührt hauptsächlich von der in den Asbest eingezogenen Säure her; nimmt man indefs aus beiden Zahlen das Mittel, 15,65 Theile, so erhellt, dafs ein Vierundzwanzigstel von der ursprünglich in der Tasse *a* befindlichen Säure durch den Einflufs des elektrischen Stroms aus *a* in *b* geführt worden war.

528) Beim Vergleiche der Verschiedenheit der Säuren in *A* und *B* hielt ich die strenge Gewichtsgleichheit nicht für nothwendig, da die Lösung anfangs neutral war

und deshalb nicht auf Probeflüssigkeit wirken konnte, jetzt aber alle freie Säure in *B* und alles freie Alkali in *A* seyn mufste. Die Lösung in *A* erforderte zu ihrer Neutralisation 3,2 Maafse der zubereiteten Säure (525), die Lösung in *B* zu der ihrigen 3,2 Maafs von der Natronlösung (525). Da der Asbest ein wenig Säure und Alkali aus den Tassen weggenommen haben mufste, so waren diese Mengen um so viel zu klein; und es ergiebt sich deshalb, dafs während der elektrischen Action ein Zehntel von der ursprünglich im Gefäfse *A* befindlichen Säure nach *B* geführt worden war.

529) Bei einem zweiten ähnlichen Versuche ging von der gebundenen Säure ein Zehntel bis Elftel von *A* nach *B*, während von der freien Säure ein Fünfunddreifsigstel von *a* nach *b* ging. Andere Versuche dieser Art gaben ähnliche Resultate.

530) Die Variation der elektro-chemischen Zersetzung, die Uebertragung der Elemente und deren Anhäufung an den Polen, nach Maafsgabe als die der Wirkung ausgesetzte Substanz aus Theilchen von mehr oder weniger entgegengesetzter chemischer Verwandtschaft besteht, nebst dem Einflufs der letzteren Umstände ergeben sich zur Genüge aus diesen Fällen, wo eine *gleiche Menge* Schwefelsäure sich unter der Einwirkung eines *gleichen* Stromes befand, nur dafs diesem in dem einen Falle die schwache Verwandtschaft des Wassers zur Säure und in dem anderen Falle die stärkere des Natrons zu derselben gegenüberstand. Im letzteren Fall war die fortgeführte Menge drittehalb bis drei Mal gröfser als in dem ersten, und es geht daraus sehr deutlich hervor, dafs die Uebertragung sehr von der gegenseitigen Action der Theilchen des zersetzt werdenden Körpers abhängt.

531) Bei einigen der vorherigen Versuche wurde die Säure aus den Tassen *a* und *b* durch Ammoniak neu-

tralisirt, dann zur Trockne abgedampft, zur Rothgluth erhitzt, und der Rückstand auf schwefelsaure Salze geprüft. Es wurde hiebei aus *a* mehr schwefelsaures Salz erhalten als aus *b*, zum Beweise, dafs es unmöglich gewesen, Salzbasen (abstammend vom Asbest, Glase oder vielleicht den ursprünglichen Beimengungen der Säure) auszuschliefsen, und dafs sie mitgeholfen, die Säure in *b* zu führen. Allein die Menge war klein, und die Säure ward hauptsächlich durch Verwandtschaft zum anwesenden Wasser übergeführt.

532) Ich bemühte mich gewisse Versuche anzustellen, durch welche Salzlösungen gegen Wasserflächen zersetzt werden mufsten. Anfangs arbeitete ich mit der Elektrisirmaschine und mit einem Stücke Fliefspapier oder Asbest, das mit der Lösung getränkt war, und an seinen beiden Enden in Berührung stand mit zugespitzten Papierstücken, die mit reinem Wasser angefeuchtet waren, und dazu dienten, den elektrischen Strom zum mittleren Stück hinein und heraus zu leiten. Allein ich traf auf viele störende Schwierigkeiten. So liefs es sich nicht verhüten, dafs das Wasser und die Lösung in den Papierstükken sich an den Berührungspunkten vermischten. Ferner liefs sich unter dem Einflufs der elektrischen Action so viel Säure aus dem mit der Ableitung verbundenen Papier oder vielleicht selbst aus der Luft austreiben, dafs dadurch das an dem positiven Ende der zersetzten Lösung entwickelte Alkali neutralisirt, und so nicht blofs hier am Erscheinen gehindert, sondern wirklich zu der metallischen Gränze übergeführt wurde. Und in der That, wenn man die Papierspitzen sich hier nicht berühren liefs, und man die Maschine drehte, bis an dem ausgebenden oder positiven Ende des mit der Glaubersalzlösung befeuchteten Kurkumäpapiers Alkali entwickelt ward, hatte man nur nöthig, die gegenüberliegende empfangende Spitze des mit der Ableitung verbundenen und mit destillirtem Was-

ser befeuchteten Papiers auf die braune Spitze des Kurkumäpapiers zu legen und beide zusammenzudrücken, um sogleich den alkalischen Effect verschwinden zu machen.

533) Der schon beschriebene Versuch mit schwefelsaurer Magnesia (495) begreift jedoch gerade einen solchen Fall, und zeigt sehr klar, dafs die Schwefelsäure und die Magnesia zu ihrer gegenseitigen Uebertragung und endlichen Ausscheidung genau so beitragen, wie die Schwefelsäure und das Natron in den (527) gegebenen Resultaten auf einander wirken; und dafs die Magnesia, sobald sie über den Bereich der Säure vorgerückt ist, und keine Substanz mehr findet, mit der sie sich verbinden kann, mit dem ihr eigenthümlichen Charakter zum Vorschein kommt, und nicht länger im Stande ist, ihre Wanderung gegen den negativen Pol hin fortzusetzen.

534) Die Theorie, welche ich gewagt habe aufzustellen, scheint mir alle hauptsächlichsten Umstände der elektrochemischen Zersetzung in genügender Weise zu erklären.

535) Zunächst erklärt sie, weshalb in allen gewöhnlichen Fällen die ausgeschiedene Substanz nur an den Polen erscheint; denn die Pole sind die Gränzflächen der zersetztwerdenden Substanz, und, an ihnen ausgenommen, findet jedes Theilchen andere Theilchen von entgegengesetzter Tendenz, mit denen es sich verbinden kann.

536) Dann erklärt sie, warum in vielen Fällen die ausgeschiedenen Elemente oder Substanzen nicht von den Polen *zurückgehalten* werden, was keine geringe Schwierigkeit für diejenigen Theorien ist, welche die Zersetzung direct von einer Anziehungskraft der Pole ableiten. Wenn ein Stück Platin durch irgend ein Mittel so viel Kraft erlangt, dafs es ein Wasserstofftheilchen von dem augenblicks zuvor mit ihm verbundenen Sauerstofftheilchen abtrennen und anziehen kann, so scheint kein hinreichender Grund, und keine Thatsache, aufser der zu erklärenden, vorhanden zu seyn, woraus erhellte, warum das-

selbe nicht auch analog mit allen gewöhnlichen Anziehungskräften, wie die der Schwere, des Magnets, der Cohäsion, chemischen Verwandtschaft u. s. w., das von ihm kurz zuvor aus der Ferne und aus einer Verbindung aufgenommene Theilchen *zurückhalten* sollte. Und doch thut es diefs nicht, sondern läfst es ungehindert entweichen. Diese Erscheinung hängt auch nicht davon ab, dafs das Theilchen Gasform annimmt, denn Säuren und Alkalien u. s. w. behalten gleichfalls die Freiheit sich in der den Pol umgebenden Flüssigkeit zu verbreiten, und zeigen kein besonderes Bestreben sich mit dem Pol zu verbinden oder sich ihm anzuhängen. Es giebt zwar eine Masse von Fällen, wo eine Verbindung mit dem Pole stattfindet, aber diese erklären nicht die Fälle der Nicht-Verbindung, und daher auch nicht das allgemeine Princip der Zersetzung.

537) Allein nach der von mir so eben aufgestellten Theorie scheint der Vorgang eine natürliche Folge davon zu seyn, dafs die abgeschiedenen Substanzen aus der in Zersetzung begriffenen Masse ausgestofsen werden (518 519), und *nicht ausgezogen werden durch eine Anziehung*, welche ohne angebbaren Grund ihre Wirkung auf ein Theilchen abbricht, während sie fortfährt auf andere gleichartige Theilchen zu wirken; dafs ferner, es mögen die Pole aus Metall, Wasser oder Luft bestehen, dennoch die Substanzen abgeschieden, zuweilen in Freiheit gesetzt, zuweilen mit der Substanz der Pole verbunden werden, je nach der chemischen Natnr der letzteren, d. h. nach der chemischen Beziehung ihrer Theilchen zu denen, welche die in Zersetzung begriffene Substanz hergiebt.

538) Die Theorie giebt von der Uebertragung der Elemente in einer Weise Rechenschaft, welche mir nichts unerklärt zu hinterlassen scheint; und in der That waren es die Erscheinungen der Uebertragung in den vielen Fällen der Zersetzung geschmolzener Körper (380. 402), welche, vereint mit den in der Luft gemachten Versu-

chen, zu ihrer Aufstellung Anlafs gaben. Fälle, wie die früheren, wo auf binäre Verbindungen von leichter Zersetzbarkeit eingewirkt wurde, erläutern die Theorie vielleicht am besten.

539) Chlorblei z. B. in einer gebogenen Röhre geschmolzen (400) und durch Platindrähte zersetzt, giebt Blei, welches zu dem sogenannten negativen Pol übergeht, und Chlor, welches am positiven auftritt, dabei theils in Freiheit gesetzt, theils mit dem Platin verbunden wird. Das gebildete Platinchlorid, als löslich im Bleichlorid, ist auch der Zersetzung unterworfen, und so wird das Platin selbst allmälig durch die in Zersetzung begriffene Substanz fortgeführt und neben dem Blei am negativen Pol gefunden.

540) Bleijodid entwickelt viel Blei am negativen, und viel Jod am positiven Pol.

541) Ein hübsches Beispiel liefert Chlorsilber, besonders wenn es durch Pole von Silberdraht zersetzt wird. Schmilzt man es auf einem Stücke Glas und bringt die Pole mit ihm in Berührung, so wird am negativen Pol viel Silber ausgeschieden, und am positiven Pol eine gleich grofse Menge aufgelöst, denn es entweicht dabei kein Chlor. Bei sorgfältiger Handhabung läfst sich der negative Draht aus dem geschmolzenen Kügelchen herausziehen, da hier Silber reducirt wird und diefs als Fortsatz des Poles dient, und so kann man einen fünf bis sechs Zoll langen Draht oder Faden reducirten Silbers erzeugen. Gleichzeitig wird das Silber des positiven Pols von dem sich daselbst hinbegebenden Chlor rasch aufgelöst, so dafs man den Draht fortwährend einsenken mufs wie er wegschmilzt. Der ganze Versuch schliefst nur zwei Elemente ein, Silber und Chlor, und erläutert in niedlicher Weise das Forschreiten dieser Elemente in entgegengesetzten Richtungen, parallel dem elektrischen Strom, welcher während seiner Dauer ihren gegenseitigen Ver-

wandtschaften (524) eine gleichförmige allgemeine Richtung giebt.

542) Nach meiner Theorie wird ein Element oder eine unter den beim Versuche obwaltenden Umständen unzersetzbare Substanz (wie z. B. eine verdünnte Säure oder ein verdünntes Alkali) nicht übertragen oder von Pol zu Pol fortwandern, so lange es nicht in chemische Beziehung tritt zu einem andern Elemente oder eine andere Substanz, die in entgegengesetzter Richtung fortzugehen strebt; denn sie betrachtet den Effect als wesentlich abhängig von der wechselseitigen Beziehung solcher Theilchen. Allein die Theorien, welche die Wanderung der Elemente von Anziehungen und Abstofsungen der Pole ableiten, erfordern keine solche Bedingung, d. h. es ist kein Grund vorhanden, warum die Anziehung abseiten des positiven Pols und die Abstofsung abseiten des negativen Pols, welche ein zwischen beiden Polen befindliches Theilchen freier Säure erleidet, nicht eben so stark seyn sollten (bei gleicher Stärke der elektrischen Ströme) als im Fall das Theilchen zuvor mit Alkali verbunden gewesen wäre; im Gegentheil hätte man allen Grund zu der Vermuthung, dafs sie im ersten Fall, wo sie keine kräftige chemische Verwandtschaft zu überwinden haben, stärker seyn und die Säure schneller zu dem positiven Pole führen müfsten [1]). Dennoch ist diefs nicht der Fall, wie durch die Versuche mit freier und gebundener Säure gezeigt worden ist (526. 528).

543) Hrn. de la Rive's Theorie, wie ich sie verstehe, erfordert auch nicht, dafs die Theilchen sich in Verbindung befinden müssen; sie nimmt nicht einmal an, dafs wo es zwei Reihen von Theilchen giebt, die fähig sind sich mit einander zu verbinden und durch einander fortzugehen, dieselben sich wirklich verbinden, sondern

1) Selbst Humphry Davy meint, die Anziehung des Pols würde von einem Theilchen einem anderen *gleicher* Art mitgetheilt (483).

setzt voraus, dafs sie als getrennte Verbindungen von Substanz und Elektricität fortwandern. Allein in Wirklichkeit wandert die freie Substanz *nicht*, sondern *nur* die gebundene.

544) Es ist sehr schwierig unter den Lösungen oder Flüssigkeiten Beispiele zu finden, welche diesen Punkt erläutern, und zwar weil es schwer hält, zwei Flüssigkeiten zu finden, welche leiten, sich nicht mischen, und bei denen ein aus der einen entwickeltes Element nicht ein Element in der andern vorfände, mit dem es sich verbinden könnte. Lösungen von Säuren und Alkalien eignen sich nicht hiezu, weil sie durch eine Art Anziehung existiren; und Erhöhung der Löslichkeit eines Körpers in einer Richtung, und Verminderung derselben in entgegengesetzter ist gerade ein eben so guter Grund zur Uebertragung als die Abänderung der Verwandtschaft zwischen Säure und Alkali selbst. Defsungeachtet ist der Fall mit der schwefelsauren Magnesia gerade ein solcher (494. 495) und zeigt, dafs ein Element oder ein Bestandtheil allein nicht fähig ist übertragen zu werden, oder gegen einen der Pole zu wandern.

545) Viele der Metalle sind jedoch in ihrem starren Zustande sehr schöne Beispiele der erforderlichen Art. Wenn man nämlich einen Platinstreif als positiven Pol in einer Lösung von Schwefelsäure anwendet, wird der Sauerstoff, wird die Säure zu ihm gehen; allein diese Substanzen haben keine solche chemische Verwandtschaft zum Platin, dafs sie sich mit diesem, selbst unter den günstigsten, vom Strome herbeigeführten Umständen (518. 524), verbinden könnten. Das Platin bleibt daher wo es ursprünglich war, und hat kein Bestreben zum negativen Pol zu wandern. Ersetzt man aber das Platin durch einen Streif Eisen, Zink oder Kupfer, so kann sich der Sauerstoff mit dem positiven Pol verbinden, und das Metall, woraus dieser besteht, beginnt sogleich als Oxyd zum negativen Pol zu wandern, und wird endlich daselbst

abgelagert. Wenn nun, unter Beibehaltung des Platinpols, ein geschmolzenes Chlorid, wie das von Blei, Zink, Silber u. s. w. statt der Schwefelsäure genommen wird, so findet das Platin Elemente, mit denen es sich verbinden kann; es tritt in die Verbindung ein, wirkt wie andere Elemente bei der elektro-chemischen Zersetzung, wird rasch durch die geschmolzene Substanz geführt und am negativen Pol ausgestofsen.

546) Warum nicht das Metall des positiven Pols durch den dazwischen liegenden Leiter geführt und am negativen Pol abgesetzt werde, selbst wenn es nicht chemisch auf das Element der umgebenden Flüssigkeit wirken kann, dazu finde ich in den Theorien, welche die elektro-chemische Zersetzung von Anziehungen und Abstofsungen der Pole herleiten, nur geringen Grund, und in Herrn de la Rive's Theorie gar keinen. Man kann nicht sagen, dafs die Cohäsionsanziehung einen solchen Vorgang verhindere, denn dieser stellt sich auch ein, wenn man den Pol von dem leichtesten Platinschwamm verfertigt hat. Selbst wenn Gold, das durch schwefelsaures Eisenoxydul gefällt worden, in die Lösung eingerührt wird, häuft es sich nicht am negativen Pol an, und doch ist bei diesem die Cohäsionsanziehung fast gänzlich überwunden, die Theilchen sind so zart, dafs sie Stunden lang schwebend bleiben, und sich beim leisesten Stofs vollkommen ungehindert gegen jeden der Pole bewegen. Wenn sie indefs durch chemische Verwandtschaft in *Beziehung stehen* zu einer vorhandenen Substanz, werden sie mit Kraft zum negativen Pol getrieben [1].

1) Bei Anstellung dieses Versuchs mufs sorgfältig darauf gesehen werden, dafs keine Substanz zugegen ist, die etwa chemisch auf das Gold wirken könne. Wiewohl ich das angewandte Metall sehr sorgfältig wusch und in sehr verdünnte Schwefelsäure einrührte, erhielt ich doch zuerst Gold am negativen Pol, und diefs wiederholte sich sogar, als die Platinpole gewechselt wurden. Allein bei Untersuchung der klaren Flüssigkeit, die nach Abla-

547) Zur Stütze dieser Argumente diene die Bemerkung, daſs bis jetzt (so viel ich weiſs) bei bloſsen Gemengen noch keine Hinführung einer Substanz zu einem Pole oder Neigung dem elektrischen Strome zu gehorchen, beobachtet worden ist; d. h. eine Substanz, die in einer Flüssigkeit zertheilt ist, aber zu ihr oder zu den während der Action aus ihr entwickelten Substanzen keine merkliche chemische Verwandtschaft besitzt, scheint in keinem Falle von dem elektrischen Strome afficirt zu werden. Es wurde gepülverte Holzkohle in verdünnte Schwefelsäure eingerührt, und so der Einwirkung einer in Platinpolen endigenden voltaschen Batterie ausgesetzt; allein es lieſs sich von einem Streben der Kohle zum negativen Pole nicht das Geringste beobachten. Sublimirter Schwefel wurde in eine ähnliche Säure eingerührt und so der nämlichen Einwirkung unterworfen, wobei eine Silberplatte als negativer Pol diente; allein der Schwefel zeigte nicht die geringste Neigung zum Hingang nach jenem Pol, das Silber lief nicht an, und es erschien auch kein Schwefelwasserstoffgas. Der Versuch mit Magnesia und Wasser (495. 533), so wie diejenigen, wo fein zertheilte Flüssigkeiten in gewisse Lösungen eingerührt wurden (546), sind auch von derselben Art; und in der That, Substanzen, welche, wie die Magnesia aus der schwefelsauren Magnesia, einen Augenblick zuvor mit Kraft gegen den Pol getrieben wurden, werden im Moment, wo sie ihren unabhängigen Zustand annehmen, ganz indifferent gegen den Pol, und verbreiten sich in der umgebenden Flüssigkeit.

548) Zwar giebt es viele Beispiele, wo unlösliche

gerung des Goldes in der Zelle war, fand ich in ihr ein wenig Gold gelöst und auch etwas Chlor. Ich wusch daher das der voltaschen Action ausgesetzt gewesene Gold sorgfältig, rührte es in andere reine verdünnte Schwefelsäure ein, und fand nun, als ich die Pole darauf wirken lieſs, nicht das geringste Streben, dem negativen Pole zuzuwandern.

Körper, wie Glas, schwefelsaurer Baryt, Marmor, Schiefer, Basalt u. s. w. eine Einwirkung erleiden; allein sie bilden keine Ausnahme, denn die auf dieselben gegossenen Substanzen standen hinsichtlich ihrer chemischen Verwandtschaft in directer und starker Beziehung zu ihnen, so dafs diese Zersetzungen in die Klasse der gewöhnlichen Erscheinungen fallen.

549) Als eine allgemeine Folgerung läfst sich hinstellen, dafs, je directer die Körper in ihrer chemischen Verwandtschaft einander entgegengesetzt sind, desto leichter auch ihre Trennung durch elektro-chemische Zersetzung erfolgt, vorausgesetzt, dafs andere Umstände, wie z. B. Unlöslichkeit, Mangel an Leitungsfähigkeit, Mengenverhältnisse u. s. w., nicht störend eingreifen. Diefs ist bekanntlich der Fall bei Wasser und Salzlösungen, und ich habe es auch richtig gefunden bei *trocknen* Chloriden, Jodiden, Salzen u. s. w., wenn diese durch Schmelzung (402) für die elektro-chemische Zersetzung geeignet gemacht worden sind. Bei Anwendung der voltaschen Batterie zu dem Zweck, Körper in ihre etwaigen Bestandtheile zu zerlegen, ist also zu erinnern, dafs der Erfolg nicht abhängen wird von der Schwäche der Verwandtschaft, welche die gesuchten Elemente zusammenhält, sondern im Gegentheil von deren Stärke. Und darnach lassen sich Verfahrungsweisen erdenken, durch welche wir, mit *Hinzuziehung* gewöhnlicher chemischer Kräfte und mit Hülfe der Schmelzung (394. 417), in den Stand gesetzt werden, tiefer als für jetzt in die Constitution unserer chemischen Elemente einzudringen.

550) Einige der schönsten und überraschendsten Fälle von elektro-chemischer Zersetzung und Uebertragung, welche Humphry Davy in seinem berühmten Aufsatz beschrieben hat [1]), sind die, bei denen Säuren durch Alkalien, und Alkalien oder Erden durch Säu-

1) *Philosoph. Transact. f.* 1807, *pt. I.*

ren [1]) getrieben wurden. Dafs Substanzen, welche die stärksten Anziehungen zu einander haben, auf diese Weise an ihrer Verbindung gehindert wurden, oder dafs, wie es dort heifst, längs dem ganzen Bogen eine Vernichtung oder zeitweise Aufhebung ihrer natürlichen Verwandtschaft bewirkt ward, erregte das höchste Erstaunen. Wenn indefs die von mir gefafste Ansicht der Erscheinungen richtig ist, so erhellt, dafs das, was zu einem *Wunder* gestempelt worden, eine *nothwendige Bedingung* zu der Uebertragung oder Zersetzung ist, und dafs die Uebertragung einer Säure von Pol zu Pol desto mehr erleichtert wird, je mehr Alkali in der Bahn dieser Säure vorhanden ist. Vielleicht giebt es keine Fälle, welche die Verschiedenheit zwischen meiner und den früheren Theorien besser in's Klare setzen, als die aus den letzteren hervorgegangenen Ansichten über Thatsachen wie die obigen.

551) Die Fälle, in denen, wegen Fällung von schwefelsaurem Baryt, Schwefelsäure nicht durch Baryt, und Baryt nicht durch Schwefelsäure getrieben werden konnte [2]), treten in den Bereich des schon beschriebenen Gesetzes (380. 412), demgemäfs der flüssige Zustand so allgemein erfordert wird. Sobald diese Stoffe als schwefelsaurer Baryt den starren Zustand annehmen, werden sie für eine Elektricität von so niederer Spannung als die der voltaschen Batterie wirklich Nichtleiter, und dann ist die Einwirkung dieser Elektricität auf sie fast unendlich geschwächt.

552) Die von mir aufgestellte Theorie stimmt auf's Befriedigendste mit der Thatsache, dafs ein Element oder eine Substanz den Ort seiner Ruhe oder vielmehr den seiner Ausscheidung zuweilen an diesem, zuweilen an jenem Pole findet. Hievon giebt der Schwefel ein sehr gutes Beispiel. Wenn Schwefelsäure durch die Säule zersetzt wird, scheidet sich der Schwefel am negativen

1) *Philosoph. Transact.* 1807, *p.* 24.

2) Ebendaselbst, *p.* 23.

Pole aus; wird aber Schwefelsilber auf ähnliche Weise zersetzt (436), so erscheint der Schwefel am positiven Pol. Und wenn im letzteren Fall ein heifser Platinpol angewandt wird, um den abgeschiedenen Schwefel zu verflüchtigen, so ist die Beziehung dieses Pols zu dem Schwefel genau dieselbe wie die Beziehung des nämlichen Pols, bei dessen Eintauchung in Wasser, zum Sauerstoff. In beiden Fällen wird das Element an dem Pole in Freiheit gesetzt, aber nicht von diesem zurückgehalten, und es geht daher, vermöge seiner Elasticität, Unverbindbarkeit und Unmischbarkeit in das umgebende Mittel über. Offenbar wird der Schwefel zu diesen entgegengesetzten Richtungen bestimmt durch seine entgegengesetzten Beziehungen zum Sauerstoff und Silber; und auf solche allgemeine Beziehungen habe ich alle elektro-chemischen Erscheinungen zurückgeführt. Wo diese nicht vorhanden sind, kann keine elektro-chemische Action stattfinden. Wo erstere am stärksten sind, ist es auch die letztere. Wo sie umgekehrt sind, kehrt sich auch die Richtung der Uebertragung eines Stoffes um.

553) Das *Wasser* ist als eine derjenigen Substanzen anzusehen, welche sich nach *jedem* der Pole hinführen läfst. Werden die Pole in verdünnte Schwefelsäure getaucht (527), so geht die Säure zum positiven und das Wasser zum negativen Pol; werden sie aber in die verdünnte Lösung eines Alkalis getaucht, so geht das Alkali zum negativen und das Wasser zum positiven Pol.

554) Ein anderer Stoff, der als überführbar zu jedem der Pole betrachtet werden kann, ist der Stickstoff; allein wegen der vielen Verbindungen, die er bildet, und von denen einige zu diesem, andere zu jenem Pole wandern, habe ich es nicht immer leicht gefunden, die wahren Umstände seines Auftretens festzusetzen. Eine reine

starke Ammoniaklösung ist ein so schlechter Elektricitätsleiter, dafs sie schwerlich leichter zersetzt wird als reines Wasser. Wird aber schwefelsaures Ammoniak in derselben aufgelöst, so geht die Zersetzung sehr gut von Statten; der Stickstoff wird fast, und in einigen Fällen ganz rein, am positiven entwickelt und Wasserstoff am negativen.

555) Andererseits erscheint, wenn eine starke Lösung vom salpetersauren Ammoniak zersetzt wird, Sauerstoff am positiven Pol, und Wasserstoff, zuweilen neben Stickstoff, am negativen Pol. Wendet man geschmolzenes salpetersaures Ammoniak an, so erscheint am negativen Pol Wasserstoff, gemengt mit etwas Stickstoff. Starke Salpetersäure liefert reichlich Sauerstoff am positiven Pol, dagegen am negativen kein Gas, nur salpetrige Säure. Verdünnte Salpetersäure bleibt anscheinend unverändert, liefert nur Sauerstoff und Wasserstoff vom anwesenden Wasser. Starke Salpetersäure, in welcher salpetersaures Ammoniak gelöst worden ist, liefert am negativen Pol ein Gas, welches gröfstentheils Wasserstoffgas ist, sichtlich aber auch etwas Stickgas enthält. Ich glaube, dafs in einigen dieser Fälle etwas Stickgas am negativen Pol erschien. Ich vermuthe jedoch, dafs in allen diesen und allen früheren Fällen das Erscheinen des Stickgases am positiven oder negativen Pol gänzlich ein secundärer Effect ist, und nicht eine unmittelbare Wirkung der zersetzenden Kraft des elektrischen Stromes.

556) Einige wenige Beobachtungen über die sogenannten *Pole* der voltaschen Säule scheinen jetzt nicht überflüssig zu seyn. Die Pole sind blofs die Oberflächen oder Thüre, durch welche die Elektricität zu der zersetztwerdenden Substanz ein- oder austritt. Sie begränzen die Ausdehnung jener Substanz in dem Laufe des elektrischen Stromes, sind die Enden derselben in dieser Richtung, und deshalb gehen die Elemente bis dahin und nicht weiter.

557) Metalle sind vortreffliche Pole, weil sie ein starkes Leitvermögen besitzen, sich mit den gewöhnlich der Einwirkung ausgesetzten Substanzen nicht mischen, starr sind, und die Gelegenheit darbieten, solche zu wählen, auf welche die gewöhnlichen Substanzen keine chemische Action ausüben.

558) Wasser ist, wenige Fälle ausgenommen (494), schwierig als Pol anzuwenden, weil es eine geringe Leitungsfähigkeit besitzt, sich mit den meisten Substanzen vermischt und hinsichtlich der chemischen Verwandtschaft in Beziehung zu ihnen steht. Es besteht aus Elementen, welche in ihren elektrischen und chemischen Beziehungen einander direct und stark entgegengesetzt sind, jedoch mit einander verbunden einen Körper liefern neutraler als irgend ein anderer. So giebt es denn nur wenige Substanzen, welche nicht durch chemische Verwandtschaft in Beziehung kämen zum Wasser oder zu einem seiner Elemente; und deshalb wird die Uebertragung der Unzahl von Körpern, welche sich, in Wasser gelöst, in die Bahn des elektrischen Stromes bringen lassen, begleitet oder unterstützt von der Uebertragung des Wassers oder seiner Elemente. Das ist der Grund, weshalb die abgeschiedenen Substanzen so selten an der Vorderfläche des Wassers liegen bleiben, und weshalb also das Wasser nicht die gewöhnlichen Dienste eines Poles verrichtet.

559) Luft und einige Gase sind jedoch frei von dem letzteren Uebelstand, und können daher in manchen Fällen (461 u. s. w.) angewandt werden; allein wegen ihrer ungemein schwachen Leitungsfähigkeit lassen sie sich nicht bei dem voltaschen Apparat anwenden. Dadurch ist ihr Gebrauch beschränkt, denn der voltasche Apparat ist unter den bis jetzt entdeckten der einzige, welcher eine hinreichende Menge von Elektricität (371. 376) liefert, um mit Leichtigkeit eine elektro-chemische Zersetzung zu bewirken.

560) Wo die Pole von der Art sind, dafs sie durch

die ausgeschiedenen Substanzen entweder blofs in Folge ihrer natürlichen oder vermöge der durch den elektrischen Strom erhöhten Beziehung zu ihnen (518) eine chemische Einwirkung erleiden, werden sie angefressen und die aufgelösten Theile derselben sind der Uebertragung unterworfen, ganz wie die Theile des ursprünglich in Zersetzung genommenen Körpers. Zur Stütze der Ansicht, welche ich von der Ursache der elektro-chemischen Zersetzung, der Uebertragung und Ausscheidung der Elemente gefafst habe, liefse sich eine unermefsliche Reihe solcher Erscheinungen anführen. Platin z. B., als positiver und negativer Pol in eine Lösung von schwefelsaurem Natron getaucht, hat keine Verwandtschaft oder Anziehung zu den ausgeschiedenen Körpern, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefelsäure und Natron, und ermangelt der Eigenschaft sich mit ihnen zu verbinden oder sie zurückzuhalten. Zink aber kann sich mit dem Sauerstoff und der Säure verbinden, verbindet sich am positiven Pol auch wirklich mit ihnen, und beginnt sogleich als Oxyd nach dem negativen Pol zu wandern. Wenn Holzkohle, die sich nicht mit Metallen verbinden kann, den negativen Pol in einer Metalllösung abgiebt, so vereinigt sie sich nicht mit den aus der Lösung auf ihre Oberfläche abgelagerten Stoffen; wenn sie aber in verdünnter Schwefelsäure den negativen Pol bildet, so ist sie fähig sich mit dem daselbst entwickelten Sauerstoff zu verbinden, und erzeugt demnach Kohlensäure und Kohlenoxydgas in Fülle.

561) Einen grofsen Vortheil bieten die Metalle häufig dadurch dar, dafs man unter ihnen ein solches zu dem Pole nehmen kann, welches von den sich ausscheidenden Elementen angegriffen wird oder nicht. Der darauf begründete Nutzen des Platins ist bekannt. Bei der Zersetzung von Schwefelsilber und anderen Schwefelmetallen ist ein positiver Pol von Silber vorzüglicher als einer von Platin, weil der ausgeschiedene Schwefel sich mit dem

Silber verbindet und dadurch die Zersetzung des ursprünglichen Schwefelsilbers sichtbar macht; wogegen er im letzten Falle (an einem Platinpol) entweicht und man seiner Abscheidung an dem Pol nicht leicht gewifs wird.

562) Die Wirkungen, welche stattfinden, wenn eine Reihe leitender, zersetzbarer und unzersetzbarer Substanzen, wie z. B. Drähte und Lösungen oder Luft und Lösungen (465. 469) in den elektrischen Bogen gebracht worden, lassen sich am einfachsten durch die von mir aufgestellte Ansicht erklären. In Folge der Reaction der Bestandtheile einer jeden Portion der zersetzbaren Substanz, afficirt, wie sie es sind durch die Dazwischenkunft des elektrischen Stromes (524), schreiten Portionen der näheren und entfernteren Bestandtheile in Richtung des Stromes so weit fort als sie Stoffe entgegengesetzter Art finden, die im Stande sind ihre Uebertragung zu bewirken, und die eine gleiche Einwirkung von ihnen erfahren; und wo sie keine solche Substanz mehr finden, werden sie im freien Zustande abgeschieden, nämlich auf der Oberfläche des Metalls oder der Luft, welche die Ausdehnung der zersetzbaren Substanz in Richtung der Ströme begränzt.

563) Nachdem ich so meine Theorie über die Art, wie die elektro-chemische Zersetzung zu Stande kommt, entwickelt habe, enthalte ich mich für jetzt der vielen von ihr an die Hand gegebenen allgemeinen Folgerungen, wünschend zunächst nur, sie der öffentlichen Prüfung zu unterwerfen.

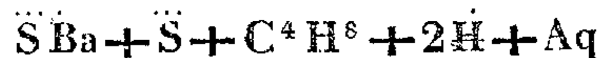
XLI. *Ueber die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure;*
von Richard Marchand.

In der neueren Zeit hat die Weinschwefelsäure zu so vielen ausgezeichneten Untersuchungen Veranlassung gegeben, dafs es sehr gewagt scheinen könnte diesen Gegenstand noch einmal aufzunehmen, besonders da die Arbeit des Hrn. Prof. Magnus »*über die Weinschwefelsäure, ihren Einflufs auf die Aetherbildung, und über zwei neue Säuren ähnlicher Zusammensetzung*« (diese Annal. Bd. XXVII S. 367) die Sache auf eine Weise festzustellen schien, welche keinen Zweifel gegen eine Ansicht zu hegen erlaubte, die durch das Zusammentreffen der verschiedensten Thatsachen unterstützt wurde. Es konnte daher bei dem Beginne vorliegender Untersuchung keinesweges mein Zweck seyn, mir die Prüfung dieser Ansicht zur Aufgabe zu machen, vielmehr beabsichtigte ich die Salze dieser merkwürdigen Säure, und zwar vorzüglich in Hinsicht des Wassergehalts, zu studiren; ich erhielt indefs dabei Resultate, welche ich mit denen der HH. Liebig und Wöhler, und Magnus auf keine Weise in Uebereinstimmung bringen konnte.

Diese Chemiker haben bei ihren Untersuchungen sämmtlich das Barytsalz gewählt, und sind dabei zu Ergebnissen gekommen, welche unter einander so sehr übereinstimmten, dafs sie keinen Anstand nehmen durften, denselben unbedingtes Vertrauen zu schenken. Die Schlüsse, welche Hr. Magnus aus der Zusammensetzung des Barytsalzes auf die der Weinschwefelsäure machte, waren sehr natürlich, und schienen um so glücklicher, da die Entwicklung der Formeln dieser und verwandter Verbindungen, namentlich der von Hrn. Magnus entdeck-

ten Aethionsäure und Isaethionsäure auf die bequemste und eleganteste Weise erfolgten.

Man wird sich aus der oben angeführten Abhandlung des Herrn M a g n u s erinnern, dafs derselbe die Weinschwefelsäure als aus wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol bestehend betrachtete, und annahm, dafs das Barytsalz *ein* Atom Krystallisationswasser enthalte, indem er sich überzeugte, dafs es nicht möglich sey, demselben, ohne es zu zersetzen, durch Erhitzen mehr Wasser zu entziehen. Er bezeichnete daher das Salz durch folgende Formel:



$$\dddot{S}Ba + \dddot{S} + C^4H^8 + 2\dot{H} + Aq$$

wo $2\dot{H}$ das zur Zusammensetzung der Säure gehörige, Aq hingegen das Krystallisationswasser bezeichnete. Hr. L i e b i g änderte später die Formel in qualitativer Hinsicht etwas um (diese Annal. Bd. XXXI S. 338) und drückte die Weinschwefelsäure auf diese Weise aus:



$$(EO + H_2O) + 2SO_3,$$

wo E das Radical des Aethers darstellt und C_4H_{10} bedeutet.

Es war keine Ursache vorhanden zu vermuthen, dafs die anderen Salze der Weinschwefelsäure dem Barytsalz nicht analog zusammengesetzt seyn sollten, namentlich die Salze *der* Basen, welche dieser Analogie gewöhnlich folgen. Es mufste mir daher sehr auffallend seyn, bei dem weinschwefelsauren Kalk anstatt des erwarteten *einen* Atom Krystallisationswassers deren zwei zu finden. Da die Untersuchung des Wassergehaltes namentlich dieser Salze nicht ohne Schwierigkeit ist, welche hauptsächlich auf der unvollkommenen Befreiung von mechanisch anhängender Feuchtigkeit beruht, so mufste es meine erste Sorge seyn, diese Schwierigkeit zu überwinden, und ich glaube, dafs mir diefs vollkommen gelungen ist. Um das Salz zu trocknen wird es zwischen Fliefspapier stark ausgeprefst und dann fein gerieben; in diesem Zustande wird es in einen Glaskolben gebracht, welchen man mit

einem doppelt durchbohrten Kork verschliefst; durch diesen gehen zwei Glasröhren, deren eine fast bis auf den Boden des Kolbens reicht, während die andere, deren Oeffnung mit dichtem Battistmousselin zugebunden ist, dicht unter dem Korke mündet. Mit der längeren knieförmig gebogenen Röhre ist eine Chlorcalciumröhre verbunden, durch welche man mittelst eines Handblasebalgs Luft in den Kolben treibt. Der Luftstrom hebt das gepulverte Salz fortwährend in die Höhe und trocknet es bald vollständig. Die Ausführungsröhre mufs verschlossen werden, weil der Luftstrom sonst bald den gröfsten Theil des Salzes entführen würde. Man sieht leicht ein, dafs auf diese Weise keine Zersetzung des Salzes vor sich gehen kann. Später habe ich mich überzeugt, dafs man seinen Zweck eben so vollkommen erreicht, wenn man die zu trocknende Substanz fein gepülvert in das Vacuum über eine Schale mit *Chlorcalcium* bringt; denn Salze, welche ich auf obige Weise getrocknet hatte, zeigten, auf diese Weise behandelt, nach 24 Stunden nicht den geringsten Gewichtsverlust.

Weinschwefelsaurer Kalk, der auf diese Art getrocknet war, wurde in das Vacuum gebracht, in welchem sich eine Schale mit concentrirter *Schwefelsäure* befand. Es verloren dabei

1,153 Grm.	0,129 Grm.
0,833 -	0,091 -
1,460 -	0,156 -
3,481 -	0,380 -

Zieht man aus diesen vier Versuchen das Mittel, so ergiebt sich ein Gewichtsverlust von 10,914 Proc.

Wenn man annimmt, das Kalksalz sey dem Barytsalz analog zusammengesetzt, und man berechnet nach der Formel desselben dieses Salz, nur dafs man $\dot{C}a$ statt $\dot{B}a$ substituirt, so erhält man folgende Zahlen:

$\ddot{S}\dot{C}a$	41,784
$\dddot{S}$	24,430
C^4H^8	17,337
$3\dot{H}$	16,449
	100,000

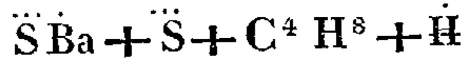
und dann würde obiger Gewichtsverlust genau zwei Atome Wasser betragen (10,966). Um zu ermitteln, ob die weinschwefelsaure Kalkerde dieselbe Zusammensetzung habe, wie sie sich aus der Formel ergiebt, wurden 1,06 Grm. im Platintiegel geglüht. Der vollkommen weifs gebrannte Rückstand, schwefelsaure Kalkerde, betrug 0,445 Grm., also 41,981 Proc., was so genau mit der Berechnung übereinstimmt, als man nur erwarten kann. Uebrigens mufs bemerkt werden, dafs das Salz durch diese Entziehung von Wasser durchaus keine Zersetzung erlitten hatte, indem es sich vollständig in Wasser auflöste, und auch durch Chlorbaryum nicht im Geringsten gefällt wurde.

Begierig zu erfahren, wie sich das Barytsalz unter ähnlichen Umständen verhalte, trocknete ich dasselbe sehr sorgfältig auf die angegebene Weise, und brachte es unter die Glocke der Luftpumpe über eine Schale mit concentrirter englischer Schwefelsäure. Es verloren dabei

0,938 Grm.	0,078 Grm.
0,609 -	0,049 -
2,156 -	0,177 -

Diefs sind im Mittel 8,209 Proc., was fast genau 2 At. Wasser entspricht (8,482 Proc.). Das auf diese Weise getrocknete Salz wurde geglüht; es hinterliefsen dabei 1,426 Grm. einen Rückstand von 0,855 Grm. schwefelsauren Baryt. Diefs sind 59,958 Proc., also bei weitem mehr als die Formel des weinschwefelsauren Baryts ergiebt, nämlich 54,973. Wenn man aber von der For-

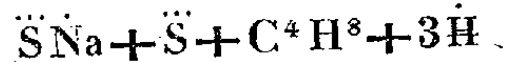
mel, welche Hr. Magnus für dieses Salz aufgestellt hat, 2 Atome Wasser abzieht, und die procentische Zusammensetzung des Salzes nach der Formel



berechnet, so erhält man für den schwefelsauren Baryt 60,067 Proc., eine Menge, die mit der oben gefundenen genau übereinstimmt. Aufserdem wurden 2,831 Grm. weinschwefelsauren Baryts, welcher im trocknen Luftstrom getrocknet war, geglüht. Diese hinterliefsen 1,560 Grm. schwefelsauren Baryt, also 55,103 Proc. Aus der Formel des Hrn. Magnus ergeben sich 54,973 Proc., eine Menge, welche mit den Resultaten der HH. Boullay und Dumas, Gay-Lussac, Liebig und Wöhler und des Hrn. Magnus selbst genau übereinstimmt.

Es folgt daraus offenbar, dafs alle diese Chemiker das Salz in dem Zustande anwandten, in dem es sich befand, als ich es in das Vacuum über Schwefelsäure brachte. Da es hier, wie gezeigt ist, 2 Atome Wasser verlor, und wie ich bemerken mufs, sich ohne den geringsten Rückstand im Wasser auflöste, also an eine Zersetzung der Säure nicht zu denken war, so glaubte ich daraus den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs in diesem Salze nicht 1 Atom, sondern 2 Atome Krystallisationswasser enthalten seyen.

Eine grofse Uebereinstimmung mit diesen beiden Salzen, dem der Baryt- und Kalkerde, zeigte das weinschwefelsaure Natron. Es verloren nämlich 1,832 Grm. desselben, im Vacuum über Schwefelsäure, 0,196 Grm. Diefs beträgt nach der Formel



genau 2 Atome Wasser (0,197). Das entwässerte Salz wurde geglüht, und es hinterliefsen 1,29 Grm. weinschwefelsauren Natrons 0,617 Grm. schwefelsaures Natron; diefs beträgt 47,829 Proc. Bei einem zweiten Glühversuch, welcher mit dem im Luftstrom getrockneten Salz angestellt wurde, gaben 1,222 Grm. weinschwefelsauren Na-

trons 0,529 schwefelsauren Natron. Diefs sind 43,288 Proc. Es versteht sich, dafs man bei diesen Versuchen das kohlensaure Ammoniak zu Hülfe nehmen mufs, um alle überschüssige Schwefelsäure zu entfernen. Berechnet man die Zusammensetzung des Salzes nach der angeführten Formel, so ergiebt sich:

$\dddot{S}\dot{N}a$	$=42,757$
$\dddot{S}$	$=24,021$
4C8K	$=17,048$
$3\dot{\bar{H}}$	$=16,174$
	100,000.

Hiermit stimmt die im zweiten Versuch gefundene Menge des schwefelsauren Natrons sehr gut überein; indefs ergiebt sich aus dem ersten Versuch wiederum ein bedeutender Ueberschufs. Verfährt man aber auf dieselbe Weise, wie oben bei dem Barytsalz, zieht von der Formel $2\dot{\bar{H}}$ ab, und berechnet nun die Zusammensetzung des Salzes, so ergeben sich 47,925 Proc. schwefelsaures Natron, statt der gefundenen 47,829 Proc.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs das Natronsalz wirklich so zusammengesetzt ist, wie es angenommen war, und mit nicht minderer Gewifsheit, schien es, dürfte man glauben es enthalte zwei Atome Krystallisationswasser, wie man diefs jetzt auch bei dem Baryt- und Kalksalz zu vermuthen berechtigt war. Es konnte indefs der Fall seyn, dafs die Schwefelsäure diesen Salzen aufser *einem* Atom Wasser einen Theil seines organischen Bestandtheils entzogen und die Salze somit auf eine Weise zersetzt hätte, wobei die Schwefelsäure mit der Weinschwefelsäure eine neue Art von Verbindung eingegangen wäre, und nicht hätte frei werden können. Eine solche Annahme widerlegten die obigen Versuche um so weniger, da durch sie nur die procentische Menge der Base und der Schwefelsäure nachgewiesen wurde und diese eine

höchst unbedeutende Abänderung erleidet, wenn man für die entwichenen 2 Atome Wasser 1 Atom Wasser und $\frac{1}{3}$ der Menge des Kohlenwasserstoffs, oder $\frac{2}{3}$ des Aetherins ohne Wasser, substituirt. Dafs aber an eine Zersetzung der Art nicht zu denken ist, zeigt folgender Versuch: Weinschwefelsaures Natron, welches in schönen, grofsen Krystallen erhalten worden war, wurde zerrieben, sorgfältig getrocknet und in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht. 3,46 Grm. verloren auf diese Weise 0,371 Grm., diefs sind 10,722 Proc., was 2 Atomen Wasser entspricht (10,783). Diefs Salz wurde aufgelöst und wieder krystallisirt. Die Krystalle, welche nach einer oberflächlichen Beobachtung dieselbe Form wie die zuerst angewandten besafsen, wurden zerrieben, getrocknet, indem sie 48 Stunden im Vacuum über Chlorcalcium standen, und unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht. Dabei verloren 1,951 Grm. des Salzes 0,21 Grm., diefs beträgt 10,761 Proc., was wiederum 2 Atomen Wasser entspricht.

Diefs könnte nicht der Fall seyn, wenn nicht das Salz das erste Mal ebenfalls 2 Atome Wasser verloren und diese bei der Krystallisation wieder aufgenommen hätte, man müfste denn zu sehr complicirten Hypothesen seine Zuflucht nehmen, deren Unwahrscheinlichkeit in die Augen fallen würde.

Das weinschwefelsaure Natron bietet noch eine merkwürdige Erscheinung dar, welche ich hier gleich erwähnen will.

Vor längerer Zeit hatte ich die Bemerkung gemacht, dafs das weinschwefelsaure Ammoniak, wenn es frei von Schwefelsäure ist, bis zu einer Temperatur von 108° C. erhitzt werden kann, ohne dadurch eine Zersetzung zu erleiden; während es schon bei einer Temperatur, die nahe bei 50° C. liegt, schmilzt (diese Annal. Bd. XXVIII S. 235). Das Ammoniaksalz verliert beim Schmelzen kein

Wasser, scheint also solches Krystallwasser nicht zu enthalten. Bei der Untersuchung über das Verhalten der übrigen weinschwefelsauren Salze, richtete ich meine Aufmerksamkeit auch auf diesen Punkt; fand aber bis jetzt die Schmelzbarkeit nur bei dem Natronsalz wieder.

Wenn man das Salz in einen Platintiegel schüttet, diesen in einen gröfseren setzt, den Zwischenraum mit Sand ausfüllt, und nun das Ganze allmälig erhitzt, so beginnt das Salz ungefähr bei 90° bis 100° C. zu schmelzen und verliert dabei Wasser. Wenn man nicht sehr vorsichtig operirt, so ist die Einwirkung des Feuers an den Wänden des Gefäfses zu heftig, so dafs das Salz bald eine Zersetzung erleidet. 1,526 Grm. dieses Salzes hatten, nachdem sie vollkommen in Flufs gekommen waren, 0,035 Grm. verloren und 1,716 Grm. 0,049 Grm., also noch nicht einmal 1 Atom Wasser. Als dem Salze ein ander Mal etwas mehr Wasser entzogen war, hatte es sich theilweise zersetzt. Da es schien als könne auf diese Weise kein genügendes Resultat über den Wasserverlust erhalten werden, brachte ich 1,182 Grm. des Salzes in einen sehr dünnen kleinen Glaskolben mit einem engen langen Halse, und setzte ihn eine halbe Stunde in ein Wasserbad, welches bis zum Kochen erhitzt wurde. Das Wasser, welches sich im Halse des Kolbens ansetzte, wurde mittelst einer Glasröhre fortgeschaft, indem man die Luft aus dem Kolben vorsichtig mit dem Munde aussog. Nach einer halben Stunde war das Salz bis auf eine unbedeutende Menge geschmolzen, und es zeigte sich ein Gewichtsverlust von 0,059 Grm., also fast ein Atom Wasser betragend.

Diefs würde mit der Erfahrung des Hrn. Magnus beim weinschwefelsauren Baryt (diese Annal. Bd. XXVII S. 371) übereinstimmen, indessen glaube ich mich nicht für die Untrüglichkeit meines Versuches verbürgen zu dürfen, indem dabei einflufsreiche Nebenumstände unberück-

sichtigt geblieben seyn können; in jedem Falle bedarf er einer sorgfältigern Wiederholung, welche ich bei einer anderen Gelegenheit vornehmen werde.

Wie gesagt, habe ich bis jetzt die Schmelzbarkeit dieser Salze noch bei keinem anderen wieder auffinden können, auch nicht bei dem Kalisalz, wo ich es erwartet hatte. Dieses Salz indessen zeigte eine andere Erscheinung, welche hoffen liefs, die Frage über die Zusammensetzung der Säure unzweifelhaft zu entscheiden. Es konnte nämlich diesem Salze unter der Luftpumpe, mittelst Schwefelsäure, durchaus kein Wasser entzogen werden. Ich habe diesen Versuch sehr oft angestellt und immer mit demselben Erfolge [1]). Die Krystalle dieses Salzes behalten auch stets unter diesen Umständen ihre Klarheit und Durchsichtigkeit, während die der übrigen Salze ein mattes porcellanartiges Ansehen bekommen. Man konnte diefs aus doppelter Ursache ableiten; einmal nämlich wäre es möglich, das Kalisalz enthielte gar kein Krystallwasser, oder zweitens könnte die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser zu schwach seyn, um es dem Salze entziehen zu können. Um zu entscheiden, welche von beiden Ansichten wohl die richtige sey, wurden folgende Versuche angestellt: 1,734 Grm. weinschwefelsauren Kalis wurden im Platintiegel geglüht, die überschüssige Schwefelsäure in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak verjagt und der Rückstand gewogen. Er betrug 0,908 Grm. schwefelsaures Kali, diefs sind 52,364 Proc. Bei einem zweiten Versuch hinterliefsen 0,764 Grm. weinschwefelsauren Kalis, auf dieselbe Weise behandelt, 0,404 Grm. schwefelsaures Kali, diefs entspricht 52,875 Proc. Es ist nicht ganz leicht die Menge

1) Dieselbe Erscheinung habe ich bei dem weinschwefelsauren Kupferoxyd wahrgenommen; doch konnte ich bis jetzt bei diesem Salze die Sache nicht weiter verfolgen, da ich durch einen unglücklichen Zufall meinen ganzen Vorrath davon einbüfste.

des schwefelsauren Salzes auf diese Weise zu bestimmen, indem das Salz sich sehr bedeutend aufbläht, und zuletzt anhaltend starke Hitze erfordert wird, um das saure schwefelsaure Salz vollständig zu zersetzen. Man sieht aber aus der Uebereinstimmung der angeführten Resultate, dafs man, bei gehöriger Vorsicht, einen hohen Grad von Genauigkeit erreichen kann. Eine andere Portion des Salzes wurde mit kohlensaurem und salpetersaurem Kali vermischt, und verpufft. Die Masse wurde aufgelöst, mit Salzsäure neutralisirt und die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt. 1,037 Grm. weinschwefelsaures Kali lieferten auf diese Weise 1,485 Grm. schwefelsauren Baryt; darin sind enthalten 0,510 Grm. Schwefelsäure, diefs beträgt auf 100 Theile des Salzes 49,180 Procent.

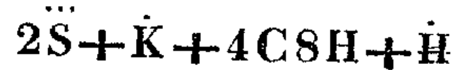
Endlich wurde das Salz, nachdem es sorgfältig getrocknet worden war, auf die Liebig'sche Art mit Kupferoxyd verbrannt. Die dabei erhaltenen Resultate waren folgende:

2,6685 Grm. weinschwefelsaures Kali lieferten

1,402 Grm. Kohlensäure und 0,746 Grm. Wasser. Darin sind 0,385 Kohle und 0,0829 Wasserstoff enthalten. Wenn man nach diesen Resultaten die Zusammensetzung des Salzes berechnet, so erhält man:

Schwefelsaures Kali	52,620
Schwefelsäure	24,590
Kohle	14,429
Wasserstoff	3,106
Sauerstoff	5,255
	100,000.

Wenn man das Salz nach der Formel



$$2\dddot{S}+\dot{K}+4C8H+\dot{H}$$

berechnet, so erhält man:

		Gefunden.
$\dddot{S}\dot{K}$	52,955	52,620
$\dddot{S}$	24,323	24,590
4C8H	17,263	16,914
$\dot{H}$	5,459	5,591
	1000,000	99,715 [1])

Ein ganz ähnliches Resultat hatte Hennel erhalten, nämlich:

$\dddot{S}\dot{K}$	52,80	
$\dddot{S}$	24,00	
Kohlenstoff	13,98	16,32
Wasserstoff	2,34	
Wasser	7,00	
	100,12.	

1) Um zu sehen wie weit die Ergebnisse dieser Versuche von der Annahme, das Kalisalz sey nach der Formel



$$\dddot{S}\dot{K}+\dddot{S}+4C8H+\dot{H}+Aq.$$

oder



$$\dddot{S}\dot{K}+\dddot{S}+4C8H+2\dot{H}+Aq.$$

zusammeugesetzt, abweiche, wurden dieselben berechnet. Es ergiebt sich daraus:

$\dddot{S}\dot{K}$	50,214	$\dddot{S}\dot{K}$	47,743
$\dddot{S}$	23,064	$\dddot{S}$	21,929
4C8H	16,369	4C8H	15,563
2$\dot{H}$	10,353	3$\dot{H}$	14,765
	100,000		100,000.

Diese beiden Berechnungen weichen von den Resultaten der Untersuchung so bedeutend ab, dafs man nicht anstehen darf, diese beiden Formeln zu verwerfen und die oben angeführte als richtig anzunehmen. Den geringsten Unterschied nimmt man freilich im Kohlenwasserstoff wahr, aber die Menge desselben wird durch das Hinzutreten oder Entferntwerden eines Atomes Wasser sehr unbedeutend verändert.

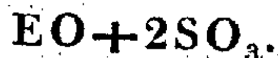
Das weinschwefelsaure Kali enthält also nur 1 At. Wasser, welches offenbar zur Zusammensetzung der Säure gehört, so dafs das Salz kein Krystallwasser enthält.

Es folgt aus diesen Versuchen, dafs die Weinschwefelsäure sich mit einigen Basen zu Salzen verbindet, welche 2 Atome Krystallisationswasser enthalten, das ihnen mittelst der Wärme wahrscheinlich nur zur Hälfte, gänzlich aber im Vacuum durch Schwefelsäure entzogen werden kann. Ferner, dafs sie mit vielen anderen Basen, wie mit dem Kali, Verbindungen eingeht, welche kein Krystallwasser enthalten, welche daher auch im Vacuum über Schwefelsäure keine Veränderung erleiden. In diesen Salzen läfst sich die Zusammensetzung der Säure unzweifelhaft erkennen, und zwar auf die Weise, dafs sie durch folgende Formel ausgedrückt ist:



$$2\dddot{S}+4C8H+\dot{\bar{H}}$$

oder nach **Liebig's** Art zu bezeichnen:



$$EO+2SO_3.$$

Die Säure ist also anzusehen als aus *wasserfreier Schwefelsäure und Aether* bestehend. Wenn daher das weinschwefelsaure Kali, mit Kalkhydrat destillirt, Alkohol giebt, so kann der Wassergehalt desselben nur von dem Kalkhydrat herrühren, und es dient diese Thatsache der Ansicht zum Beweise, dafs der Alkohol als ein Hydrat des Aethers zu betrachten sey; wie auch die übrigen Zersetzungserscheinungen der weinschwefelsauren Salze, wo dieselben nämlich, mit Wasser in Berührung, durch Kochen in schwefelsaure Salze und Alkohol zerlegt werden.

Es geht hieraus hervor, dafs wir drei Verbindungen besitzen würden, welche isomerisch sind; wenn nämlich das von Hrn. **Magnus** in dem aethion- und Isaethionsauren Baryt gefundene eine Atom Wasser nicht als

Krystallisationswasser, sondern als zur Säure gehörig zu betrachten ist. Der isaethionsaure Baryt erträgt eine Hitze bis 200° C.; es ist daher zu vermuthen, daſs das Wasser nicht Krystallwasser sey, eher könnte man es von dem aethionsauren Baryt glauben.

Hr. Magnus hatte die Güte mir eine Partie dieses Salzes mitzutheilen, welche ich im Luftstrom trocknete und dann in das Vacuum über Schwefelsäure brachte. 2,288 Grm. verloren dabei 0,097 Grm. Dieſs würde ziemlich genau einem Atom Wasser entsprechen; es sind dieſs nämlich 4,259 Proc. statt 4,634 Proc. Ich suchte in diesem entwässerten Salze die schwefelsaure Baryterde durch Glühen zu bestimmen, es schied sich aber dabei eine so groſse Menge Kohle aus, welche sich auf Kosten der schwefelsauren Baryterde oxydirte, und dieselbe in Schwefelbaryum umwandelte, daſs es nicht möglich war auf diese Weise ein genaues Resultat zu erlangen.

Ich habe diese Versuche nicht weiter fortgesetzt, denn es war mir überhaupt nicht möglich dieser Untersuchung die gewünschte Ausdehnung zu geben, da meine Gesundheit mir gebot, meine chemischen Arbeiten auf einige Zeit zu unterbrechen; indessen hoffe ich bald im Stande zu seyn dieselben von Neuem zu beginnen, und ich werde nicht versäumen die Resultate, welche ich über diesen Gegenstand zu erhalten hoffe, den eben mitgetheilten hinzuzufügen und dieselben dadurch zu vervollständigen.

XLII. *Bemerkungen über Phosphor und Phosphorwasserstoff*;

von Heinrich Rose.

1) Einwirkung einer alkoholischen Auflösung von Kalihydrat auf Phosphor.

Vor längerer Zeit zeigte ich, daſs die Auflösungen der unterphosphorichtsauren Salze in Wasser durch's Kochen bei Gegenwart von freien starken Basen zersetzt werden, daſs sie sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas nach und nach in phosphorsaure Salze verwandeln, und daſs dieſs der Grund sey, weshalb das auf gewöhnliche Weise bereitete Phosphorwasserstoffgas immer nothwendig freies Wasserstoffgas enthalten müsse [1]).

Wendet man statt wäſsriger Auflösungen alkoholische Auflösungen an, so ist die Entwicklung von Wasserstoffgas und die Erzeugung von phosphorsaurem Salze geringer. Kocht man eine alkoholische Auflösung von Kalihydrat mit Phosphor, so findet die Entwicklung des Phosphorwasserstoffgases bei geringerer Temperatur statt, als wenn eine wäſsrige Auflösung angewandt wird; es entweicht daher kein Phosphordampf. Das Gas enthält, auſser freiem Wasserstoffgas, Alkoholdunst, und da dieser schon vor Erzeugung des Phosphorwasserstoffgases anfängt zu entweichen und sich nicht so schnell wie Wasserdunst verdichtet, so findet bei der Entwicklung dieses Gases nie die geringste Explosion statt, und sie geht so ruhig und völlig gefahrlos von statten, wie die der meisten anderen Gase. Das auf diese Weise bereitete Phosphorwasserstoffgas entzündet sich nicht von selbst an der Luft. Man würde dieses Gas auf die angeführte Weise am besten bereiten können, wenn es nicht mit Alkohol-

1) Diese Annalen, Bd. XII S. 297.

dampf verunreinigt wäre, von dem es sich schwieriger als vom Wasserdampf befreien läfst.

Die zurückbleibende spirituöse Flüssigkeit enthält unterphosphorichtsaures Kali und überschüssiges Kalihydrat aufgelöst; als unaufgelöst scheidet sich eine nicht sehr grofse Menge von phosphorsaurem Kali, gemengt gewöhnlich mit mehr oder weniger kohlensaurem Kali, wenn diefs im angewandten Kalihydrate enthalten war und man es in Stücken und nicht als Auflösung angewandt hat, so wie der überschüssige Phosphor aus. Hat man einen grofsen Ueberschufs von Kalihydrat angewandt, so wirkt dasselbe auf den Alkohol, wenn man die gekochte spirituöse Flüssigkeit nicht bald verdünnt, auf die gewöhnliche Weise ein, und färbt diese stark braun. Sonst aber bilden sich, aufser den entweichenden Gasen, aufser unterphosphorichtsaurem und einer geringen Menge von phosphorsaurem Kali, keine anderen Producte, wenn das angewandte Kali rein ist. Bisweilen bildet sich eine geringe Menge von sogenanntem Phosphoroxyd, das nach dem Absetzen durch Unreinigkeiten aus dem Kali eine braune oder oft schwarze Farbe hat; doch die Menge desselben ist sehr gering und fehlt oft ganz.

War die Menge des angewandten Alkohols nicht hinreichend, so scheidet sich ein Theil des unterphosphorichtsauren Kalis ab, das sich aber durch mehr hinzugefügten Alkohol vollständig wieder auflöst.

Durch die Gegenwart des unterphosphorichtsauren Kalis und des freien Kalis in der alkoholischen Flüssigkeit entstehen alle Erscheinungen, welche Sementini [1]) dem Phosphorkalium und v. Grotthufs [2]) dem Phosphorkalialkohol zuschreibt, wie diefs auch schon L. Gmelin bemerkt hat [3]).

Das gebildete Phosphorwasserstoffgas hinterläfst nach

1) Schweigger's Journal, Bd. XVII S. 384.

2) Gehlen's Journal, Bd. V S. 599.

3) Handbuch der theoretischen Chemie, Bd. I S. 535.

der Behandlung mit schwefelsaurer Kupferoxydauflösung Wasserstoffgas, das etwas Alkoholdunst enthält. Verpufft man dasselbe mit einem Ueberschufs an Sauerstoffgas, so kann deshalb durch den Rückstand Kalkwasser unbedeutend getrübt werden. Das Phosphorwasserstoffgas enthält indessen nicht Kohle als wesentlichen Bestandtheil, wie Grotthufs geglaubt hat.

2) Bereitung des unterphosphorichtsauren Kalis.

Man bereitet dieses Salz auf die leichteste Weise, wenn man reines Kalihydrat, Phosphor und starken Alkohol mit einander kocht. Man kann das entweichende Phosphorwasserstoffgas, das gefahrlos entwickelt wird, auffangen, oder zu anderen Zwecken durch Auflösungen leiten. Von der rückständigen Flüssigkeit trennt man den Phosphor, setzt mehr Alkohol hinzu, besonders wenn viel Salz sich unaufgelöst abgeschieden hat, giefst die klare Flüssigkeit in eine Flasche, und schüttelt sie in derselben mit gepulvertem zweifach kohlensauren Kali. Nachdem man dasselbe längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen, und dieselbe sich geklärt hat, wird sie von allem Unlöslichen getrennt; sie liefert durch Abdestillation des Alkohols reines unterphosphorichtsaures Kali.

Zu den Eigenschaften, welche ich früher von diesem Salze angeführt habe [1]), möchte ich noch hinzufügen, dafs es nach dem Glühen beim Ausschlufs der Luft, wobei es Phosphorwasserstoffgas im selbstentzündlichen Zustand entwickelt, neutrales pyrophosphorsauren Kali zurückläfst, dessen Auflösung in einer neutralen Silberoxydauflösung einen weifsen Niederschlag hervorbringt.

3) Phosphor im krystallinischen Zustande.

Wenn man Phosphor, mit einem grofsen Ueberschufs von sehr reinem Kalihydrat, mit Wasser oder auch mit

1) Diese Annalen, Bd. XII S. 84.

Alkohol nur so lange hat kochen lassen, dafs noch ziemlich viel Phosphor unaufgelöst geblieben ist, so bleibt derselbe, wenn man das Ganze hat ruhig stehen lassen, mehrere Tage hindurch flüssig. Schüttelt man dann das Gefäfs stark, so erstarrt der Phosphor zu kleinen fasrigen Bündeln, die sich leicht mit dem Messer in feine Fasern theilen lassen. Seine Farbe ist die des gewöhnlichen Phosphors, im Anfange weifs oder blafsgelb, sie wird aber durch längeres Aufbewahren unter Wasser dunkler. — Der flüssige Phosphor scheint etwas Phosphorkalium zu enthalten. Trennt man ihn im erstarrten Zustande von der Flüssigkeit und übergiefst ihn mit wenig Wasser, so entwickelt sich aus ihm eine geringe Menge von Gasbläschen, die nach Phosphorwasserstoffgas riechen. Man mufs den krystallinischen Phosphor deshalb hintereinander mit vielem Wasser waschen, wenn man ihn aufbewahren will.

Es scheint zur Hervorbringung des krystallinischen Phosphors ein grofser Ueberschufs von Kali, und dieses im reinen Zustand nöthig zu seyn; doch gelang mir bisweilen die Bereitung desselben nicht, ohne dafs ich die Gründe des Mifslingens auffinden konnte.

4) Ueber die Bereitung des Phosphorwasserstoffgases.

In mehreren Lehrbüchern der Chemie ist angegeben, dafs die beste Bereitung dieses Gases im selbstentzündlichen Zustande darin bestände, es durch gelinde Erhitzung von trocknem Kalkhydrat und Phosphor zu entwickeln. Es ist möglich, dafs ich Veranlassung zu dieser Angabe gegeben habe, indem ich früher diese Bereitungsart als vortheilhaft schilderte [1]). Ich habe mich ihrer auch früher bedient, indem ich durch häufige und oft gefahrbringende Explosionen abgeschreckt worden war, dieses Gas durch Kochen von Kaliauflösung und Phosphor

1) Diese Annalen, Bd. VI S. 202.

zu bereiten, wenn ich dasselbe durch lange Röhren mit Chlorcalcium und über oder in andere Substanzen leiten wollte.

Später bemerkte ich indessen, dafs es vortheilhafter sey, das Gas auf die zuletzt angeführte Weise zu entwickeln, weil es bei gehöriger Vorsicht reiner von freiem Wasserstoffgas erhalten werden konnte, als durch Kalkhydrat. Durch einige kleine Handgriffe fand ich auch, dafs man es in grofsen Gefäfsen ohne die geringste Gefahr entwickeln und durch grofse Apparate leiten könne. Ich habe mich daher bei meinen späteren Versuchen immer dieser Methode bedient.

Die Bereitung geschah in einem Kolben, der sehr hoch und von grofsem Inhalt seyn kann. Er ist mit einem Korke versehen, durch welchen auf die gewöhnliche Weise die Gasentwicklungsröhre geleitet wurde. Ich verband sie mit einer tubulirten Vorlage, die Chlorcalsium enthielt, und diese wieder mit einer 4 bis 5 Fufs langen, mit Chlorcalcium angefüllten Röhre. Aus dieser erst wurde das Gas in Apparate geleitet, die die Substanzen enthielten, mit denen es sich verbinden oder durch welche es zersetzt werden sollte.

Die angewandte Kaliauflösung war möglichst concentrirt; sie nahm nur einen geringen Theil vom Inhalt des Kolbens ein. Es ist nicht vortheilhaft sich eines sehr unreinen Kalis zu bedienen, das beim Kochen zu sehr schäumt.

Der Apparat wurde vollständig zusammengesetzt ehe die Kaliauflösung erwärmt wurde, um zu sehen, ob er luftdicht war. Dann wurde der Kork des Kolbens gelüftet und nur lose auf denselben gesetzt, so dafs er nicht luftdicht schlofs. Durch eine geringe Hitze einer kleinen Spirituslampe wurde die Auflösung in ein gelindes Kochen gebracht, bis die Entwicklung des Gases anfing. Brannte dasselbe an der Mündung des Kolbens neben dem Korke von selbst mit starker Flamme, dann erst

wurde der Kork luftdicht auf den Kolben gesetzt, worauf das Gas ohne Gefahr einer Explosion durch alle Apparate geleitet werden konnte. Aber ohne diese kleine Vorsicht wird jedesmal bei der Bildung des Gases der Kork weggeschleudert und oft der ganze Apparat zertrümmert. — Der Grund davon ist wohl der, dafs das Gas, besonders leicht im erhitzten Zustande, bei Berührung mit kleinen Mengen von atmosphärischer Luft selbstentzündlich wird und Explosionen verursacht, im erkalteten Zustande durch kleine Mengen von Luft oxydirt wird, und sich nur durch gröfsere Mengen derselben von selbst entzündet.

Man hört mit der Entwicklung des Gases auf, wenn man, um dasselbe zu erhalten, eine gröfsere Hitze geben mufs. Erhitzt man stärker, so bildet sich zu viel Wasserstoffgas.

Ich habe zu zeigen gesucht, dafs das Phosphorwasserstoffgas, auf diese Weise bereitet, dieselbe Zusammensetzung habe mit dem, das sich nicht von selbst an der Luft entzündet, und das durch Erhitzung der phosphorichten und unterphosphorichten Säure erhalten wird. Ich habe daher diese beiden Gase, wegen ihrer verschiedenen Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung und selbst bei gleichem specifischem Gewichte, für isomerische Modificationen gehalten. Es ist indessen später für wahrscheinlich gehalten worden, dafs die Eigenschaft des Phosphorwasserstoffgases, sich zu entzünden, von einer kleinen Quantität Phosphor herrühre, welche, um die Entzündung hervorzubringen, so unbedeutend seyn kann, dafs sie nicht mehr nachzuweisen sey; man führte auch an, dafs wenn Wasserstoffgas selbst bei einer niedrigen Temperatur mit Phosphor in Berührung steht, es von diesem etwas aufnimmt, und wenn man es in die Luft treten läfst, leuchtet, was offenbar von einer Verbrennung des darin enthaltenen Phosphordampfs herrühre [1]).

Auch ich habe früher eine ähnliche Ansicht von der

1) Lehrbuch der Chemie, von E. Mitscherlich, Bd. I S. 58.

Natur des selbstentzündlichen Gases gehabt, bin indessen davon zurückgekommen, als es mir geglückt war, das eine Phosphorwasserstoffgas in das andere zu verwandeln, ohne dafs dabei eine Zersetzung der Gase statt fand, wenn ich sie mit einigen flüchtigen Chlorverbindungen verbunden hatte. Durch Ammoniakflüssigkeit wurde dann regelmäfsig das Gas aus diesen Verbindungen als selbstentzündliches erhalten, während andere Flüssigkeiten es daraus im nicht selbstentzündlichen Zustande entwickelten.

Obgleich indessen aufser dieser Thatsache noch mehrere andere, namentlich die alte von Houtou-Labillardière gemachte Erfahrung, dafs das Gas, aus der phosphorichten Säure entwickelt, beim Mengen mit Sauerstoffgas selbstentzündlich wird, wenn man das Gemenge ausdehnt, dagegen sprechen, dafs die Selbstentzündlichkeit des Gases von einer kleinen Menge von freiem Phosphordampf herrühre, so habe ich doch darüber noch einige Versuche angestellt. Ich erhitzte in dem Gase aus der phosphorichten Säure zu wiederholten Malen etwas Phosphor so stark, dafs er darin sublimirte; beim gänzlichen Erkalten wurde indessen das Gas beim Zutritt der Luft nie selbstentzündlich. Diefs geschah nur, wenn der Phosphor beim Zutritt der Luft in der Röhre durch Schmelzen entzündet worden war, und diese darauf mit Quecksilber und dann mit Phosphorwasserstoffgas gefüllt wurde. Der mit Phosphoroxyd gemengte und fein zertheilte Phosphor verhielt sich dann wie ein Pyrophor, und entzündete beim Zutritt der Luft nicht blofs Phosphorwasserstoffgas, sondern auch andere brennbare Gasarten.

XLIII. *Zusammensetzung des Schweinfurter Grün.*

Diese schöne und sehr verbreitete Farbe ist im J. 1814 von den HH. Rufs und Sattler in Schweinfurt ent-

deckt, welche auch lange alleinig im Besitz des Geheimnisses ihrer Bereitung geblieben sind. Gegenwärtig wird sie indefs an vielen Orten fabricirt. Die erste Vorschrift zur Bereitung derselben hat Liebig im J. 1822 öffentlich bekannt (Buchner's Repertor. XIII S. 453) gemacht. Nach dieser sollen 4 Th. Grünspan in einer hinreichenden Menge Essig aufgelöst und diese Flüssigkeit mit einer Auflösung von 3 Th. arseniger Säure in kochendem Essig vermischt, und dann zusammen bis zu einem gewissen Punkt abgedampft werden. Erst nimmt die Mischung blofs eine dunkelgrüne Farbe an, ohne sich zu trüben, hierauf bildet sich eine geringe Menge eines gelblichen Niederschlags, und nun erst entsteht eine grofse Menge eines schön grünen Niederschlags, der sich durch fortgesetztes Kochen noch vermehrt, und eine noch feurigere Farbe annimmt. Späterhin beschäftigte sich auch Braconnot mit dem Schweinfurter Grün (*Ann. de chim. et de phys. T. XXI p.* 53). Er ahmte es nach, indem er durch Kochen von 6 Th. arseniger Säure mit Wasser und 8 Theilen Pottasche arsenigsaures Kali bereitete, die noch warme Lösung zu einer Lösung von 6 Th. schwefelsauren Kupferoxyds setzte und den schmutzig grüngelben Niederschlag mit so viel Essigsäure (etwa 3 Th.) übergofs, dafs dieselbe für den Geruch merklich wurde. Der anfangs reichliche Niederschlag nahm dabei bedeutend ab, und nach einigen Stunden fand sich am Boden der ganz entfärbten Flüssigkeit ein schwach krystallinisches, sehr schön grünes Pulver.

Liebig sowohl wie Braconnot erkannten, dafs Kupferoxyd, arsenige Säure und Essigsäure die Bestandtheile des Schweinfurter Grün seyen; allein sie nahmen keine quantitative Analyse mit demselben vor. Diefs hat jetzt Hr. E. Ehrmann gethan.

Um den Kupfer- und Arsengehalt zu bestimmen, leitete er in einer mitten zur Kugel erweiterten Glasröhre, deren eines Ende in Wasser getaucht war, trocknes Chlorwasserstoffgas über das ebenfalls trockne Grün, anfangs in

der Kälte, späterhin unter Erhitzung. Das gebildete Kupferchlorid blieb dabei, sobald nur die Erhitzung nicht zu weit getrieben war, in der Kugel zurück, das Arsenchlorür dagegen ging über und wurde in dem Wasser wieder in Chlorwasserstoffsäure und arsenige Säure zerlegt. Lerztere wurde dann durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelarsen verwandelt.

Die Essigsäure bestimmte Hr. E. auf zweierlei Art, einmal: indem er das Grün in verdünnter Schwefelsäure löste (in der möglichsten kleinsten Menge, damit das Gemenge sich nicht erwärme und keine Essigsäure davongehe), die Metalle durch Schwefelwasserstoffgas fällte, die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt sättigte und die Menge des entstandenen essigsauren Baryts bestimmte; — dann: indem er das Grün gleich einer organischen Substanz in dem Liebig'schen Apparat mit Kupferoxyd verbrannte. Bei dieser Verbrennung ward fast alles Kupferoxyd reducirt, und das Metall verband sich mit dem Arsen zu einer harten, schön irisirenden Masse; der obere Theil der Röhre war mit einer krystallinischen Rinde, einer weißlichen metallisch glänzenden Legirung von Kupfer und Arsen bekleidet. Die erste Methode gab nur einmal ein genügendes Resultat.

Auf diese Weise fand Hr. E. für das zuvor bei 120° bis 140° getrocknete Schweinfurter Grün folgende Zusammensetzung:

	Versuch.	Rechnung.	Atom.
Kupferoxyd	31,666	31,243	4
Arsenige Säure	58,699	58,620	3
Essigsäure	10,294	10,135	1
	100,659	100,000.	

Die Formel für dasselbe ist also: $\bar{A}\dot{Cu}+3\dddot{As}\dot{Cu}$.

Der Niederschlag, der beim Vermischen von concentrirten und siedenden Lösungen gleicher Theile essigsauren Kupferoxyds und arseniger Säure entsteht, ist, nach

Hrn. E., anfangs nur arsenigsaures Kupferoxyd; erst durch Kochen mit der, freie Essigsäure enthaltenden Mutterlauge bildet sich das schön grüne Doppelsalz. Die Farbe desselben im unzerriebenen Zustande ist um so schöner, je gröfser die Kryställchen sind; zerrieben haben alle Varietäten denselben Farbenton.

Das Schweinfurter Grün ist an der Luft unveränderlich und in Wasser ganz unlöslich, wird aber, lange mit demselben gekocht, bräunlich, vermuthlich durch Verlust von Essigsäure. Säuren zersetzen es unter Abscheidung der arsenigen Säure; Ammoniak löst es mit tief blauer Farbe vollkommen. Alkalien, wie Kali, Natron, Kalk und Baryt, scheiden blaues Kupferoxydhydrat ab, das sich aber bald darauf in schwarzes Oxyd, und dann in rothes Oxydul verwandelt, letzteres durch Einwirkung der arsenigen Säure, die dabei in Arsensäure übergeht. Aus dem so mit Kali erhaltenen Oxydul, nachdem es durch Glühen wieder in Oxyd verwandelt worden, hat Hr. Ehrmann ebenfalls den Kupfergehalt dieses Doppelsalzes bestimmt. (*Bulletin de la Société de Mühlhausen, No.* 31 *p.* 68.)

XLIV. *Ueber eine verbesserte Construction von Luftpumpen; von Dr.* Friedrich Mohr *in Coblenz.*

Die bestehende grofse Anzahl verschiedenartig construirter Luftpumpen kann mich nicht abhalten eine Modification derselben, die ich für eine Verbesserung halte, mitzutheilen. Es wird dieselbe um so mehr die Aufmerksamkeit der Physiker in Anspruch nehmen, als sie durch einen höchst einfachen Mechanismus den schädlichen Raum ganz vermeidet, und aufserdem mehrere Vortheile besitzt, die mit diesem Umstande im Zusammenhange stehen.

Die Maschine (Fig. 2 Taf. V) gehört zu der Art der doppeltwirkenden oben geschlossenen. Der Stiefel *AB* ist oben und unten flach abgeschliffen, so dafs unmittelbar die flachen Endstücke, mit etwas Fett daran, durch Schrauben befestigt werden. In beiden Endstükken befinden sich Kegelventile *m* und *n*, nach aufsen beweglich, von denen das obere *m* durch sein eigenes Gewicht, das untere *n* aber durch eine aufwärts wirkende Feder angedrückt wird. Der massive Kolben *k* ist an beiden Enden ganz flach, und bewegt sich mit einer genau cylindrischen Stange luftdicht durch die Stopfbüchse *bb*. An den Endstücken befinden sich aufserdem die von innen nach aufsen sich verengernden konischen Oeffnungen *o* und *p*, worin die Enden des Stangenventils *ef* luftdicht einpassen. Die an *o* und *p* befestigten Leitungsröhren führen von *g* an gemeinschaftlich zum Recipienten. Das Stangenventil *ef* bewegt sich mit harter Reibung luftdicht durch den Embolus *k*.

Wenn nun zuerst der Kolben von oben nach unten bewegt wird, so zieht er die Stange *ef* anfangs mit; dadurch wird die Oeffnung *o* frei und die Luft strömt aus dem Recipienten in den Stiefel; so wie aber das untere Ende der Stange *ef* die konische Oeffnung bei *p* geschlossen hat, ist der Kolben genöthigt über die Stange wegzugleiten. Die im Kolben enthaltene atmosphärische Luft ist durch das Ventil *n* entfernt worden. Beim Rückgange des Kolbens nach oben wird zuerst die Oeffnung bei *p* frei und die bei *o* geschlossen, und die bei der ersten Verdünnung in den Stiefel gebrachte Luft wird durch das Ventil *m* entfernt. Da nun die Stange *ef* die Oeffnung *o* schliefst ehe die Luft im Stiefel eine bemerkbare Dichte erlangt hat, so bleibt die Luft hinter *o* anfangs verdünnt abgeschlossen, wird aber selbst durch ihre Verbindung mit *p* verdünnt. Bei dem wechselnden Spiel des Kolbens sieht man leicht, dafs die Verdünnung bis in's Unendliche gehen kann, wenn Sorge getragen ist,

dafs sich die Flächen des Kolbens und der Endstücke genau berühren, und dafs die Kegelventile *m* und *n*, so wie die Enden der Stange *ef* genau ihre Oeffnungen ausfüllen. Der erste Kolbenzug mufs offenbar der beschwerlichste seyn; jeder folgende wird immer leichter, weil der Druck der Atmosphäre immer später zu überwinden seyn wird, so dafs er sich bei bedeutender Evacuation fast nur auf die Reibung des Kolbens beschränken wird. Der atmosphärische Druck auf die Dicke der Kolbenstange, der an sich unbedeutend ist, wird sich dann beim Auf- und Niedergange, so wie bei zwei Stiefeln gleichzeitig compensiren.

Zu einer noch einfacheren Construction einer doppeltwirkenden Luftpumpe gab mir Ritchie's Idee Veranlassung, welche in Gehler's phys. Wörterbuch, neue Bearbeit., Bd. VI 1 Abth. S. 578, beschrieben ist. Hierbei ist jedoch nicht klar, wie der Embolus bis unter die Communicationsröhre hinabgedrückt werden kann, wenn sich nicht im Boden des Stiefels ein Ventil oder ein Hahn befindet, die übrigens dabei hartnäckig vermieden werden. Das glücklichste Princip dabei besteht darin, dafs die Mündung der Verbindungsröhre unmittelbar im cylindrischen Theile des Stiefels angebracht ist; und zwar so weit von dem Ende desselben, dafs der Kolben den Raum unterhalb derselben genau ausfüllt.

In Fig. 3 Taf. V *AB* ist der Stiefel; seitwärts befinden sich darin bei *q* und *r* kleine Oeffnungen, in Verbindung mit den einfach durchbohrten Hähnen *s* und *t*, welche gemeinschaftlich bei *h* gesteuert werden. Es befinde sich nun der Kolben oben, der Hahn *s* sey geöffnet, *t* aber geschlossen, so wird durch Hinabdrücken des Kolbens die Verdünnung durch *s* erfolgen, und die atmosphärische Luft durch *n* entweichen. Bei *r* wird ein kleiner schädlicher Raum abgeschlossen, welcher sich, wenn der Kolben an ihm vorbei ist, in den Stiefel, und durch *s* auch in den Recipienten verbreiten wird. Nun wer-

den die Hähne gedreht, so dafs *t* offen und *s* verschlossen ist, und die bei der ersten Verdünnung in den Stiefel gelangte Luft wird durch *m* entleert. Der schädliche Raum bei *q* wird sich nun ebenfalls dem Stiefel und durch *t* auch dem Recipienten mittheilen. Es wird aber endlich ein Punkt der Verdünnung kommen, wo der Kolben an den Oeffnungen *q* und *r* vorbeigegangen seyn wird ehe die Luft im Stiefel die Dichtigkeit der atmosphärischen erlangt hat, und von diesem Punkt an werden die schädlichen Räume bei *q* und *r* mit verdünnter Luft abgesperrt, wodurch also dem Princip nach eine unendliche Verdünnung möglich ist.

Die einfachste Construction einer Luftpumpe, die zugleich sehr kräftig wirken mufs, scheint mir folgende in Fig. 4 Taf. V abgebildete zu seyn.

Es befindet sich auf der Mitte der Höhe des Stiefels eine einzige Oeffnung *i*, durch den einfach durchbohrten Hahn *p* zu reguliren. Alles andere ist wie bei der so eben beschriebenen Maschine, und das Spiel der Evacuation folgendes. Der Hahn *p* ist während jeder Bewegung des Kolbens geschlossen. Wird der Kolben hinabgestofsen, so mufs der ganze Stiefel luftleer werden, und durch eine kurze Oeffnung des Hahns tritt die Luft in den Stiefel. Der Hahn wird sogleich wieder geschlossen und der Kolben aufwärts bewegt, wobei er die Luft der ersten Verdünnung durch *m* austreibt. Es wird nun wiederum der Hahn einen Augenblick geöffnet und so weiter. Durch eine Selbststeuerung kann man es leicht erlangen, dafs sich der Hahn dann öffnet, wenn der Kolben eben vor der Oeffnung *i* ist, wodurch man sowohl des Oeffnens, als auch des Abwartens der gleichmäfsigen Vertreibung überhoben ist. Der schädliche Raum bei *i* wird aus denselben Gründen wie bei Fig. 3 Taf. V verschwinden, allein bei dieser Maschine viel früher, weil die Oeffnung *i* dem Anfangspunkt der Bewegung des Kolbens näher liegt, wodurch also schneller eine verdünnte

Luft bei *i* abgeschlossen wird. Die Vorzüge dieser Maschine sind vielfach.

1) Die Construction ist sehr einfach, und kann dadurch sehr dauerhaft seyn. Der Kolben ist massiv, die Endstücke sind starke flache Messingscheiben, an denen durch Fleifs jeder schädliche Raum vermieden werden kann.
2) Der schädliche Raum kann wegen der cylindrischen Gestalt des Stiefels sehr klein gemacht werden; im Verlaufe der Verdünnung verschwindet er aber vollständig, so dafs er den Namen eines schädlichen Raumes ganz verliert.
3) Die Verdünnung kann ex principio in's Unendliche gehen.
4) Der Kraftaufwand wird mit jeder folgenden Bewegung geringer.
5) Bei jeder Bewegung des Kolbens entsteht eine Verdünnung.
6) Die Steuerung ist sehr einfach; entweder ein einfach durchbohrter Hahn, und auch dieser kann weggelassen werden, oder wenn er vorhanden ist, immer geöffnet bleiben, wobei die Verdünnung zwar etwas langsamer, aber doch in's Unendliche fortgehen kann, so dafs diese Maschine ohne Selbststeuerung, ohne Steuerung durch den Experimentator, durch die blofse Bewegung des Kolbens in's Unendliche verdünnt, was bis jetzt von keiner Maschine geleistet worden ist.

XLV. *Diamanten in Algier.*

Durch Hrn. Peluzo, Sardinischen Consul in Algier, sind kürzlich daselbst von einem Eingebornen drei Diamanten aufgekauft, welche in dem goldhaltigen Sande des Flusses Gumel in der Provinz Constantine gefunden wurden. Den einen erstand Hr. Dufrénoy, die beiden andern Hr. Brogniart für das Museum und für die Sammlung des Hrn. de Drée. Bisher sind noch nie Diamanten in Afrika aufgefunden (*Bullet. de la Soc. Géol. IV p.* 164).

1834. ANNALEN №. 31.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXII.

XLVI. *Ueber den Pollen der Pflanzen und das Pollenin;*

von Julius Fritsche in St. Petersburg.

Die vielen mikroskopischen Untersuchungen, welche in den letzten Jahren, seitdem die Verfertigung der Mikroskope so überaus vervollkommnet wurde, in allen Zweigen der Naturkunde angestellt worden sind, haben auch mehr oder weniger Einfluſs auf die Chemie gehabt. Sie haben in vielen Fällen gezeigt, wie manche organische Körper, welche die Chemie als homogen ansah, noch aus einem Gemenge mehrerer wesentlich verschiedener Substanzen bestanden, und es ist daher der Gebrauch des Mikroskops unumgänglich nöthig bei der chemischen Untersuchung organischer Bildungen geworden. Ein solcher Körper, den man noch jetzt als homogen betrachtet, weil man ihn noch keiner mikroskopischen Untersuchung unterworfen hat, ist das Pollenin; man erhält es als Rückstand, wenn man den Pollen oder Blüthenstaub der Pflanzen mit Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien behandelt. Untersucht man aber diesen Rückstand mikroskopisch, so erkennt man, daſs er keinesweges eine homogene Substanz ist; er gleicht vielmehr fast ganz dem unveränderten Pollen und besteht, wie dieser, aus einem Gemenge mehrerer Substanzen, welche sich einzeln durch chemische Mittel erkennen lassen. Die weitere Auseinandersetzung dieses Gegenstandes hängt so innig mit der Structur des Pollen überhaupt zusammen, daſs ich es nicht übergehen kann, hier zuerst eine Uebersicht der Resultate meiner zahlreichen über den Pollen angestellten mikroskopischen Untersuchungen zu geben; da ich mich dabei mit Erfolg chemischer Mittel bedient und mehrere

Formen gefunden habe, die ziemlich regelmäfsige Krystallkörper bilden, so hoffe ich, dafs sie nicht ganz ohne Interesse für den Chemiker seyn werden.

In der Regel zeigt sich der Pollen in der Form freiliegender Körner, deren Gröfse bei verschiedenen Pflanzen zwischen $\frac{1}{300}$ und $\frac{1}{20}$ einer Linie schwankt, bei den Körnern einer Pflanze aber nur sehr geringe Abweichungen zeigt; selten nur bildet der Pollen zusammenhängende Massen, welche aus conglomerirten, mehr oder weniger leicht trennbaren Körnern bestehen. Die Körner bestehen aus Häuten, und einer von diesen eingeschlossenen, inneren Masse; in den allermeisten Fällen sind *zwei* Häute vorhanden, seltener findet sich nur *eine* Haut, oder auch *drei* Häute.

Die innerste dieser Häute ist sehr zart und durchsichtig, farblos und glatt, und besitzt die Eigenschaft, durch Jodlösung gar nicht gefärbt zu werden, während die äufseren durch dieselbe intensiv braun sich färben. Dadurch kann man sie leicht von einander unterscheiden, und ich fand auf diesem Wege, dafs die innere Haut niemals und nirgends fehlt, sondern stets den ganzen Inhalt des Kornes gleichförmig umgiebt; also da, wo nur eine Haut vorhanden ist, ist diefs stets die innerste.

Die zweite, und, wo sie vorhanden ist, auch die dritte Haut bilden die äufsere Umhüllung der Pollenkörner; sie sind von verschiedener Stärke, verschiedentlich gefärbt, mehr oder weniger durchsichtig, oder vollkommen undurchsichtig, glatt, oder mit Erhabenheiten (Stacheln, Warzen u. dergl.) besetzt, nicht selten auch eine zellige Textur zeigend, und in vielen Fällen mit Oeffnungen versehen, unter welchen die innerste Haut entweder flach ausgespannt ist, oder aus welchen sie als Blasen, die mit der inneren Masse ausgefüllt sind, hervorragt. Sie besitzt noch die Eigenthümlichkeit, von concentrirter Schwefelsäure fast nicht angegriffen und zerstört zu werden, was ich gröfstentheils dem Umstande

zuschreibe, dafs sie in den meisten Fällen ganz von einer öl- oder wachsartigen Masse durchdrungen ist; bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich gewöhnlich schön purpurroth, und da dabei die innere Masse und innere Haut zerstört und aufgelöst werden, so dient dieses Verfahren in vielen Fällen dazu, die wahre Beschaffenheit der äufseren Haut zu erkennen.

Die von den Häuten eingeschlossene Masse besteht, so viel ich bis jetzt ermitteln konnte, aus drei Substanzen:

1) Aus einem Schleim, der in einem halbflüssigen Zustande sich zu befinden scheint, sich in Wasser vertheilt, ohne sich aufzulösen, durch verdünnte Säuren aber zu einer zähen Masse coagulirt, und durch Jod intensiv braun gefärbt wird.

2) Aus einer ölartigen Flüssigkeit, welche gewöhnlich als sehr kleine Tröpfchen in der ganzen Schleimmasse vertheilt liegen, sich aber durch gewisse Manipulationen in vielen Fällen zu gröfseren Tropfen vereinigen lassen, und sich dann durch die Eigenschaft, durch Jod gar nicht gefärbt zu werden, leicht von den anderen beiden Substanzen auszeichnen.

3) Aus kleinen Amylonkörnern, welche man aus ihrem Verhalten gegen Jod und gegen Säuren leicht erkennt, die aber nicht bei allen Pflanzen vorhanden zu seyn scheinen, da es mir bei einigen nicht gelang, sie nachzuweisen.

Aufserdem fand ich noch in dem Pollen mehrerer Species von Scabiosa, nachdem ich ihn, um ihn durchsichtig zu machen, in Oel gelegt hatte, eigenthümliche drusige Secretionen, welche zuweilen fast den ganzen inneren Raum einnahmen, oft aber nur in sehr geringer Menge vorhanden waren; über ihre chemische Beschaffenheit konnte ich noch nichts ausmitteln.

Die Methode, deren ich mich zur Untersuchung des Pollen bedient habe, besteht hauptsächlich in der Anwendung von Säuren. Wenn man nämlich den Pollen mit

Schwefelsäure benetzt, welche man aus zwei Gewichtstheilen concentrirter Säure und fünf Gewichtstheilen Wasser gemischt hat, so zeigt er bei den meisten Pflanzen die Eigenthümlichkeit, dafs seine Häute gesprengt werden und die innere Masse entweder ganz oder nur zum Theil herausdringt. Von der Beschaffenheit der äufseren Haut hängt es ab, ob das Hervordringen regelmäfsig oder unregelmäfsig geschieht; denn besitzt sie Oeffnungen, an denen die innerste Haut frei liegt, so wird durch die Wirkung der Säure nur an diesen Stellen die innerste Haut gesprengt, während die äufsere unversehrt bleibt, ist die letztere dagegen ohne Oeffnungen, so wird auch sie an einer oder mehreren Stellen durchbrochen. Durch diese Eigenthümlichkeit des Hervordringens der inneren Masse bei der Behandlung mit Säure kann man in den meisten Fällen die Beschaffenheit der äufseren Haut des Pollens erkennen, auf welchen seine meisten verschiedenen Formen beruhen; wenn aber diese Methode nicht ausreicht, mufs man sich noch anderer Mittel bedienen. Man legt dann entweder den Pollen in Oel und rollt ihn unter dem Mikroskope zwischen zwei Glasplatten, oder man behandelt ihn mit concentrirter Schwefelsäure, oder man zerquetscht ihn mit Wasser zwischen zwei Glasplatten; immer gelangte ich durch die eine oder die andere dieser Operationen zum Zwecke. Sie dienen aber nur dazu, die eigenthümliche Beschaffenheit der Haut zu erkennen, denn die Form, welche sie bei der Behandlung mit diesen Flüssigkeiten annimmt, ist in vielen Fällen nicht die wahre Form; um diese zu erkennen, mufs man den Pollen im trocknen Zustande untersuchen, und die Form im trocknen Zustande mufs man auch bei einer Aufzählung der Formen des Pollen zum Grunde legen. Nach dieser Form im trocknen Zustande will ich jetzt in einer Entwicklungsreihe eine kurze Uebersicht der mannigfachen Bildungen geben, in denen der Pollen sich zeigt; nur einige, vorzüglich diejenigen, welche *Krystallkörpern* entsprechen, will ich etwas genauer beschrei-

ben; die zusammengesetzten Pollenmassen der Orchideen und Asclepiadeen aber übergehe ich hier ganz, da sie nur für den Botaniker von Interesse seyn können.

Nach der Zahl der vorhandenen Häute zerfällt der Pollen in drei Abtheilungen.

Die erste Abtheilung begreift den Pollen mit nur einer Haut in sich; bei den hieher gehörigen Arten kann von der Form im trocknen Zustande nicht die Rede seyn, da sie alle solchen Pflanzen angehören, welche unter der Oberfläche des Wassers blühen, und sie müssen daher auch stets im Wasser liegend untersucht werden. Fig. 1 Taf. IV stellt den Pollen von *Najas major* vor, und zwar nachdem dem Wasser, worin er sich befand, etwas Jodlösung zugesetzt worden war [1]). Der Inhalt dieses Pollen zeichnet sich dadurch aus, dafs nicht, wie gewöhnlich, die Amylonkörner mit dem eigenthümlichen Schleime des Pollen und den Oeltropfen gemengt sind; es findet sich vielmehr ein kleiner Kern im Innern des Kornes, welcher aus den kleinen Oeltropfen und dem eigenthümlichen Schleime zu bestehen scheint, und um diesen herum liegen in einer farblosen, gleich der Haut sich durch Jod nicht färbenden, halbflüssigen Masse eine Menge von Körnern, welche sich beim Hinzubringen von Jod zur Flüssigkeit augenblicklich blau färben, und auch durch ihr Verhalten gegen Säure als Amylum sich zu erkennen geben. Der ebenfalls nur mit einer Haut bekleidete Pollen anderer Pflanzen zeigte diese Sonderung der einzelnen Bestandtheile seines Inhaltes nicht; der Schleim aller hierher gehörigen Arten aber, deren Anzahl sehr gering ist, besitzt die Eigenschaft, durch Jod braun gefärbt zu werden, in weit geringerem Grade, als der des Pollen mit zwei Häuten.

Die zweite Abtheilung des Pollen, welche den mit zwei Häuten versehenen umfafst, bietet eine grofse Menge von verschiedenen Formen dar, welche, wie ich schon

1) Man mufs sich dann in dem Pollenkorn das gröfsere Kügelchen hellbraun, die kleinen Amylumkörner blau gefärbt denken. *P.*

erwähnt habe, fast alle in der Beschaffenheit der äufseren Haut begründet sind, die sich in den mannigfachsten Modificationen zeigt; ihre Zahl wird noch dadurch vermehrt, dafs von vielen derselben sich zusammengesetzte Körner finden, welche gewöhnlich aus vier, seltener aus zwölf oder sechzehn einfachen Körnern bestehen.

Zuerst finden sich kugelige Formen, bei denen die äufsere Haut in ihrer einfachsten Form, von ganz gleichförmiger Textur sich zeigt; sie ist nirgends mit Oeffnungen versehen, und überall von gleicher Stärke, ausgenommen da, wo Warzen oder Stacheln auf ihr vorkommen, welche aber gleichförmig auf der ganzen Oberfläche vertheilt sind. Häufiger aber zeigt die äufsere Haut eine ungleichförmige Textur, und zwar findet sich diese Ungleichförmigkeit entweder nur auf einer Seite oder regelmäfsig auf der ganzen Fläche. Im ersten Falle entsteht da, wo die dünnere Stelle der Haut sich befindet, eine Längenfurche, und die Form des Kornes ist elliptisch; im letzteren Falle bilden sich regelmäfsige Felder von zelliger Textur mit dazwischenliegender glatter Membran.

Eine höhere Ausbildung der Haut ist die, wo sie aus mehreren Stücken besteht, die zwar, ohne Zwischenräume zu lassen, mit einander verwachsen, aber gleichsam an diesen Stellen articulirt sind, und sich leicht und regelmäfsig trennen lassen. Unter ihnen schliefst sich zunächst an die vorigen die Form von Thunbergia alata an, deren äufsere Haut aus einem schmalen, in mehreren Windungen um das Korn gewundenen Bande besteht; die Ränder desselben sind zusammengewachsen, bilden aber kleine Furchen, in denen sie sich beim Behandeln mit Säure oder auch mit Wasser trennen. Bei Corydalis cucullaria besteht die Haut aus neun tellerförmigen Stücken und bei Sowerbaea juncea, deren Pollenkörner elliptisch sind, ist sie durch eine Furche der Länge nach in zwei gleiche Theile getheilt. Aus zwei ungleichen Theilen besteht die Haut bei Commelina coelestis, wo

an einer Seite des elliptischen Kornes ein grofser, durch eine Furche umschriebener Deckel sich befindet, der bei der Behandlung mit Säure sich ablöst. In der Gattung Passiflora zeigen sich mehrere solcher grofsen Deckel, durch schmale Bänder zu einer kugelförmigen Haut verbunden, und zwar bei verschiedenen Species zwei, drei oder vier Deckel; bei Cucurbita Pepo aber nehmen die Bänder eine grofse Ausdehnung an, die Deckel werden klein, verschliefsen nur noch kleine Oeffnungen der Haut, und es bildet demnach diese Form gleichsam den Uebergang zu den mit Oeffnungen versehenen Formen.

Oeffnungen in der äufseren Haut des Pollen sind fast ausschliefslich den Dicotyledonen eigen; ihre Zahl und Lage, so wie auch ihre Form bieten wieder eine Menge Modificationen dar. Zuerst findet sich nur eine Oeffnung an einer beliebigen Stelle des Kornes; dann zwei, und zwar diese Zahl bei elliptischen Körnern, entweder an den Polen der Ellipse oder in der Mitte zweier entgegengesetzter Längenfurchen. Nun folgen als eine grofse Unterabtheilung die Formen mit drei oder mehreren in einem Kreise liegenden Oeffnungen. Drei Oeffnungen finden sich am häufigsten; in der Regel ist dann die Form des Kornes elliptisch, und hat drei Längenflächen, in deren Mitte die Oeffnungen liegen. Fig. 2 Taf. IV stellt diese, bei weitem verbreitetste Form dar; da man sie immer nur auf der Seite liegend sieht, konnte man natürlich nur eine Furche erkennen, und erst beim Behandeln mit Säure, wobei sich die Körner von oben nach unten zusammenziehen und linsenförmig werden, und ihre Lage so verändern, dafs man sie nun von oben zu sehen bekommt, kann man die Zahl der Furchen genau ermitteln. Durch diese Methode fand ich Formen mit 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 16, 20, 21 und 23 Furchen, in deren jeder eine Oeffnung in der Mitte sich befindet.

Seltener kommt es vor, dafs nicht in allen Furchen Oeffnungen vorhanden sind; es ist aber dann die Zahl

der sterilen Furchen zwischen je zwei mit Oeffnungen versehenen jederzeit constant. Ich fand 6 Furchen, wovon 3 mit Oeffnungen versehen waren, 8 mit 4 Oeffnungen, 10 mit 5 Oeffnungen, 9 mit 3 Oeffnungen und 16 mit 4 Oeffnungen.

An die mit Furchen versehenen Formen schliefst sich zunächst noch die von Geifsomera longiflora an, wovon Fig. 11 Taf. IV die äufsere Haut nach der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure darstellt. Sie bildet ein dreiseitiges Prisma mit geraden Endflächen, dessen Ecken und Kanten aber abgerundet sind; auf der Mitte jeder Seitenfläche befindet sich eine sehr seichte Längenfläche, welche durch eine Spalte gebildet wird, die sich noch über die Endkanten hinaus erstreckt, und erst auf der Endfläche, in symmetrischer Lage mit den beiden anderen, endigt.

Statt der elliptischen Formen finden sich nun kugelige, deren Oeffnungen ebenfalls in einem Kreise liegen; unter diesen beobachtete ich Formen mit 3, 4, 5, 6 8 und 9 Oeffnungen. Dann flacht sich die Kugel ab, und es entstehen linsenförmige Körner, bei denen meist nur drei Oeffnungen vorkommen, wodurch sie alle mehr oder weniger dreieckig erscheinen. Ein solches Korn, von einer Grevillea, habe ich durch Fig. 3 Taf. IV dargestellt, weil man an ihm so deutlich die beiden Häute unterscheiden kann; in den Ecken ist die äufsere Haut deutlich begränzt, die innere ragt weit aus den dort befindlichen Oeffnungen hervor, und wenn man diesen Pollen mit Säure in Berührung bringt, so wird gewöhnlich nur an einer dieser Hervorragungen die innere Haut gesprengt, und die innere Masse dringt durch die Oeffnung gänzlich heraus, so dafs die leere Hülle zurückbleibt, an welcher man den Unterschied der beiden Häute noch deutlicher als vorher verfolgen kann. Dieser Form zunächst steht nun die sehr ausgezeichnete, ebenfalls mit

drei Oeffnungen versehene Form des Pollen der Cichoriaceen, den Fig. 4 Taf. IV von oben gesehen darstellt. Er bildet einen durch zwanzig Flächen begränzten Krystallkörper, an dem man zwei sechseckige Endflächen, sechs fünf- oder auch wohl sechseckige Seitenflächen und zwölf fünfeckige Zuspitzungsflächen unterscheidet; drei abwechselnde Seitenkanten sind durch regelmäfsige runde Löcher ersetzt, alle übrigen Kanten aber sind ziemlich scharf und sämmtlich mit Stacheln besetzt. Fig. 4 Taf. IV zeigt den ganzen in Wasser liegenden Pollen von oben; Fig. 5 Taf. IV ist ein Stück der Haut, welches zwei Seitenflächen und zwei Zuspitzungsflächen zeigt, und Fig. 6 Taf. IV ein anderes Stück mit zwei Zuspitzungsflächen und einer Oeffnung. Demnach hat dieser Pollen die gröfste Aehnlichkeit mit einem sechsseitigen Prisma mit gerader Endfläche, auf dessen Seitenkanten die Flächen zweier verschiedener Rhomboëder aufgesetzt sind.

Statt eines einzelnen Kreises von Oeffnungen finden sich bei vielen Pflanzen auf der ganzen Oberfläche des Kornes regelmäfsig vertheilte Oeffnungen in gröfserer oder geringerer Anzahl; ich beobachtete von 6 an bis über 40 Oeffnungen. In der Regel ist die Form der Körner rund, es finden sich aber auch hier durch regelmäfsige Flächen begränzte. Der Pollen vieler Pflanzen aus der Familie der Caryophylleen namentlich bildet ein vollkommenes Pentagonaldodecaëder, mit einer runden Oeffnung in der Mitte jeder Fläche, so wie Fig. 7 Taf. IV es am Pollen von Alsine media darstellt.

Anstatt runder Oeffnungen finden sich auch lineare Spalten, entweder nur in einem Kreise liegend, oder regelmäfsig auf der ganzen Fläche vertheilt; im ersten Falle, der namentlich bei den mit Furchen versehenen Formen vorkommt, kann man oft nicht mit Sicherheit entscheiden, ob Spalten oder runde Löcher vorhanden sind, desto leichter aber im letzteren Falle. Fig. 8 Taf. IV zeigt eine solche Form von Corydalis formosa, wo sechs den

Kanten eines Tetraëders entsprechende Spalten von so groſser Ausdehnung vorkommen, daſs dadurch das Korn selbst die Form eines Tetraëders bekommt. Bei Fig. 9 Taf. IV, Basella lucida, ist die Lage und Zahl der Spalten dieselbe, aber sie sind kleiner und die Form des Kornes ist ein Würfel; bei Talinum patens dagegen, dessen äuſsere Haut, wie sie nach der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zurückbleibt, Fig. 10 Taf. IV darstellt, sind zwölf Spalten vorhanden, welche genau den Kanten des Würfels entsprechen, aber auf die Form des Kornes von keinem Einflusse sind.

Drei Häute des Pollen beobachtete ich bis jetzt bloſs in einer Form, die zwar bei mehreren Pflanzen in der Familie der Onagreen vorkommt, bei allen aber nur geringe Modificationen in der Ausdehnung der Ecken zeigt, auf die man keine Unterschiede gründen kann. Am ausgezeichnetsten ist diese Form bei Oenothera serrulata; man denke sich ein Korn wie Fig. 3 Taf. IV noch mit einer dritten, der äuſseren Haut gleichen Haut so überzogen, daſs nur noch kleine Spalten in den Ecken vorhanden sind, so erhält man die der Gattung Oenothera eigenthümliche Form. Von der Gegenwart zweier äuſseren Häute überzeugt man sich am besten durch Behandlung des Pollen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei sie so, wie Fig. 12 Taf. IV es zeigt, zurückbleiben, und sich dann auch leicht von einander trennen lassen. Die innerste Haut sieht man deutlich, wenn man verdünnte Säure anwendet, oder auch wenn man den Pollen in Oel legt.

Dieſs sind die hauptsächlichsten Formen des Pollen im natürlichen Zustande; bei der Ausübung seiner Function aber, wobei er dem Stigma die in seinem Innern enthaltene Masse mittheilt, erleidet er noch eine Veränderung. Die innere Haut nämlich verlängert sich dann an einer oder mehreren Stellen in einen Schlauch, welcher in das Stigma eindringt und nun erst den Inhalt des Kornes in

das Stigma überführt; da wo Oeffnungen in der äufseren Haut vorhanden sind, geschieht die Bildung dieser Schläuche jedesmal an den Stellen dieser Oeffnungen, ohne dafs die äufsere Haut verletzt wird, welche dagegen an einer beliebigen Stelle des Kornes gesprengt wird, wenn keine Oeffnungen präexistiren. Fig. 13 Taf. IV stellt ein von seiner äufseren Haut befreites Pollenkorn von Cynanchum Vincetoxicum mit einem solchen Schlauche, in sehr verdünnte Jodlösung gelegt, dar; es ist schon ziemlich leer, beweist aber auf eine schöne Weise die Gegenwart des Oeles im Pollen. Die braunen Partien sind noch Ueberreste des eigenthümlichen Schleimes des Pollen, die ungefärbten Tropfen dagegen sind ohne allen Zweifel eine ölartige Flüssigkeit [1]); ob in diesem Zustande noch Amylum im Inhalte vorhanden sey, konnte ich nicht ausmitteln [2]).

Nachdem ich nun bewiesen habe, was für ein zusammengesetztes Organ der Pollen ist, komme ich jetzt auf die Veränderungen zurück, welche er erleidet, wenn man ihn zur Darstellung des Pollenins mit Reagentien behandelt. Ich habe mich zu den darüber angestellten Versuchen des Pollens von Corylus Avellana bedient, welcher viele Aehnlichkeit mit dem von Braconnot untersuchten von Typha latifolia besitzt; dieser besteht aus Körnern, welche zwei Häute und in der äufseren eine Oeffnung haben, der von Corylus Avellana aber hat drei Oeffnungen, und ist also der Einwirkung der Reagentien noch zugänglicher als jener. Wenn man nun den Pollen von Corylus Avellana mit Wasser kocht, so erleidet er gar keine Veränderung seiner Gestalt sowohl als auch seiner inneren Beschaffenheit; eben so wenig wird er verändert durch Kochen in Alkohol oder Aether, und durch alle diese Operationen werden nur aus seiner äufse-

1) Als braun hat man sich das Schattirte, als farblos die Kügelchen zu denken. *P.*

2) Ueber die weitere Ausführung dieses Gegenstandes verweise ich auf das erste und bald zu erscheinende zweite Heft meiner »Beiträge zur Kenntnifs des Pollen. Berlin 1823.«

ren Haut die löslichen Substanzen ausgezogen. Kocht man nachher mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali, so erscheint es zwar, als würde der Inhalt aufgelöst, und als blieben die leeren Häute zurück; trocknet man aber den so erhaltenen Pollen wieder, so erkennt man, dafs nur eine Auflockerung der vorhin zusammengezogenen Masse stattgefunden hatte, und dafs der gröfste Theil des Inhaltes noch innerhalb der Häute befindlich ist. Auch wenn ich nun mit sehr verdünnter Schwefelsäure kochte, bewirkte ich keine Trennung des Inhaltes von den Häuten, und es geht demnach aus diesen Versuchen genugsam hervor, dafs das, was man Pollenin genannt hat, keineswegs diesen Namen verdient, da es aus einem Gemenge mehrerer wesentlich verschiedener Substanzen besteht. Eine Trennung dieser Substanzen, um sie einzeln einer chemischen Analyse unterwerfen zu können, ist mir noch nicht gelungen.

Da man sich zur Darstellung des Pollenins ursprünglich der Sporen von Lycopodium bedient hat, so habe ich auch diese dem obigen Verfahren unterworfen; auch sie aber erleiden keine andere Veränderung, als dafs die löslichen Substanzen aus der Haut ausgezogen werden; ihr Inneres bleibt ganz unverändert.

XLVII. *Untersuchungen des Hrn. Scheibler in Crefeld über die sogenannten Schläge, Schwebungen oder Stöfse; von A. Röber.*

(Schlufs der S. 362 abgebrochenen Abhandlung.)

Die Methode des Hrn. Scheibler, die Vibrationen des a aufzusuchen, bestand bisher darin, vermittelst einer Nebengabel des ā das a zu stimmen, und die so abgegränzte Octave von a bis ā vermittelst einer Reihe von etwa 52 Gabeln auszumessen. Waren durch solche Messungen

die Vibrationen des a, und hierdurch die Vibrationen jeder Gabel der ganzen Reihe gefunden, so bildeten diese Gabeln auch zugleich einen Apparat, vermittelst dessen man mit Leichtigkeit die Höhe jedes anderen Tones zwischen a und ā bestimmen konnte. Dieser Weg, durch die 52 Gabeln hindurch, ist indeſs etwas umständlich, und es war daher längere Zeit der Wunsch des Hrn. Scheibler, ein Mittel zur schnelleren Erreichung des obigen Zweckes aufzufinden. Ein solches Mittel aber konnte nur in einer sicheren, der Abgränzung der Octave ähnlichen Festsetzung engerer Gränzen, etwa reiner Quinten, Terzen etc. gesucht werden, und forderte zuförderst eine erweiterte Kenntniſs der Stöſse, namentlich den Erklärungsgrund zur Erzeugung derjenigen Stöſse, durch welche die sichere Abgränzung einer Octave möglich geworden war.

Diese Erweiterung unserer Kenntniſs von den Stöſsen gelang Hrn. Scheibler durch die Entdeckung einer, von der bisher beschriebenen Weise der unmittelbaren Entstehung verschiedenen, indirecten Entstehungsweise der Stöſse.

Er berechnete, die 439,333 .... Vibrationen des a zu Grunde legend, die Vibrationen der reinen groſsen Terz und der reinen Quinte, und brachte zwei Gabeln auf die berechneten Höhen, um einmal einen möglichst reinen Dreiklang zu hören, von dessen Existenz man bei der gewöhnlichen Stimm-Methode doch eigentlich nicht sprechen darf. Der Erfolg entsprach den Erwartungen, und Jeder, der für musikalische Reinheit empfänglich war, wurde von der überraschenden Harmonie des Accordes ergriffen. Um mit diesem Accord den Dreiklang des Grundtones der temperirten groſsen Terz und temperirten Quinte zu vergleichen, welche Töne, nebst den übrigen Tönen der chromatischen Tonleiter, nach den letzten Messungen der ganzen Gabelreihe ihren richtigen Werthen noch näher gebracht waren, lieſs er auch diese drei

Gabeln zusammenklingen, und bemerkte nun statt jener gleichförmigen Harmonie, Stöfse, wie von zwei, wenig von einander entfernten Gabeln, nur etwas schwächer.

Es wurde die Geschwindigkeit der Stöfse gemessen, und nun die Frage gestellt nach der Entstehung dieser Stöfse. Aber da schien sich nicht so leicht aus blofser Betrachtung die Antwort ergeben zu wollen. Hr. Sch. wandte sich daher zu weiteren Versuchen. — Er vertauschte einzeln die drei Gabeln des Dreiklanges mit Gabeln, die um eine Vibration höher waren, und erhielt zum Resultat: dafs eine Erhöhung des Grundtones, so wie eine Erhöhung der Quinte um eine Vibration die Anzahl der Stöfse in der Secunde um einen halben Stofs vermindere, und dafs eine Vertiefung eines der beiden Töne um eine Vibration die Anzahl der Stöfse um einen halben Stofs vermehre, dafs ferner eine Erhöhung der Terz um eine Vibration die Anzahl der Stöfse um einen Stofs vermehre, und eine Vertiefung der Terz um eine Vibration die Anzahl der Stöfse um einen Stofs vermindere.

So gaben, wenn wir die Gabeln durch die Vibrationen bezeichnen, die sie nach richtiger Temperatur haben müfsten:

Vibrationen.			Stöfse in der Secunde [1].
439,333	553,525	658,256	4,727
440,333	- -	- -	4,227
438,333	- -	- -	5,227
439,333	554,525	- -	5,727
- -	552,525	- -	3,727
- -	553,525	659,256	4,227
- -	- -	657,256	5,227

1) Die Zahl der Stöfse ist aus der Zahl der Pendelschwingungen die in einer Minute erfolgen müssen, wenn auf jede vier Stöfse kommen sollen, durch Division mit 15 berechnet. Der erste Accord gab vier Stöfse auf jeden Pendelschlag, wenn deren 70,9 in der Minute geschahen.

Daraus ergab sich dann ganz unzweideutig, dafs diese Stöfse aus der gegenseitigen Einwirkung der, bei dem Zusammenklingen der drei Töne entstehenden Combinationstöne hervorgehen, und dafs die Combinationstöne bei diesem Vorgang hinsichtlich der Geschwindigkeit der erzeugten Stöfse sich wie gewöhnliche Töne verhalten.

Nehmen wir nämlich den ersten der angeführten Dreiklänge, dessen Töne 439,333, 553,525 und 658,256 Vibrationen haben, so entsteht aus dem ersten und zweiten ein Combinationston von 114,192 Vibrationen, aus dem zweiten und dritten Tone ein Combinationston von 104,731 Vibrationen und aus dem ersten und dritten Tone ein Combinationston von 218,923 Vibrationen. Von diesen drei Combinationstönen haben die beiden ersten eine Differenz von 9,461 Vibrationen, und würden, falls sie der Erzeugung der Stöfse fähig wären, und hierin dem für die gewöhnlichen Töne gültigen Gesetze folgten, 4,73 Stöfse in der Secunde erzeugen, welche von den gefundenen 4,727 Stöfsen nur um 0,003 Stöfse abweichen. Wird auf dieselbe Weise auch der zweite Dreiklang berechnet, so findet man, dafs durch die Erhöhung des Grundtones um Eine Vibration der Werth des ersten Combinationstones, mithin auch die Differenz der beiden ersten Combinationstöne um Eine Vibration geringer ausfällt, und also die Zahl der Stöfse, übereinstimmend mit dem Versuch, um 0,5 Stöfse geringer, als beim vorigen Dreiklang seyn mufs.

Eben so stimmen auch die übrigen Dreiklänge, und so müfste denn, so lange nicht neue Erfahrungen die Unzulänglichkeit derselben zeigten, die Ansicht als gültig angenommen werden, dafs die Combinationstöne, gleich wie die gewöhnlichen Töne, beim Zusammentreffen Stöfse erzeugen, deren Zahl gleich der Differenz derjenigen Vibrationszahlen ist, durch welche die Combinationstöne auszudrücken sind.

Hr. Scheibler prüfte diese Erklärungsweise noch

durch mannigfaltige Versuche, und erhielt in allen Fällen die vollkommenste Bestätigung derselben. Zuerst wurden die Stöfse derjenigen temperirten harmonischen Dreiklänge zwischen a und ā, welche wegen des Unterschiedes der beiden tieferen Combinationstöne Stöfse erzeugen mufsten, gemessen, und mit der, nach den richtigen Werthen der Gabeln berechneten Zahl der Stöfse verglichen. Die Resultate waren folgende:

Accorde.	Anzahl der Pendelschl. in der Minute, wenn auf jeden 4 Stöfse kommen.	Daraus berechnete Zahl der Stöfse.	Anzahl der Stöfse in einer Secunde, die nach richtiger Höhe der Gabeln hätten erfolgen müssen.	Unterschied der beiden letzten Colomnen.
a, cis, e	70,90	4,727	4,730	+0,003
ais, d, f	74,60	4,973	5,012	+0,039
h, dis, fis	79,70	5,313	5,310	—0,003
c, e, g	84,00	5,600	5,625	+0,025
cis, f, gis	88,70	5,913	5,955	+0,042
d, fis, a	94,10	6,273	6,315	+0,042
a, d, fis	39,64	2,643	2,660	+0,017
ais, dis, g	42,30	2,820	2,819	—0,001
h, e, gis	45,00	3,000	2,987	—0,013
c, f, a	48,50	3,233	3,164	—0,069

Die gröfste Abweichung findet sich beim Quart-Sexten-Accord cfa, indefs kommt auch hier die Zahl der gefundenen Stöfse der Zahl der berechneten so nahe, dafs diese Versuche nicht allein zur Bestätigung der gegebenen Erklärung dienen, sondern zugleich noch einen Beweis der grofsen Präcision der Arbeiten des Hrn. Sch. abgeben. Denn man dürfte nur, um durch den Dreiklang cfā die berechnete Zahl der Stöfse wirklich zu erhalten, entweder c oder ā um 0,138 Vibrationen höher, oder f um 0,069 Vibrationen tiefer, oder zugleich c und ā um 0,034 Vibrationen tiefer und f um 0,034 Vibratio-

nen höher machen. In den Dreiklang a, cis, e hätte man zu demselben Zweck nur 0,0015 Vibrationen zugleich zu den beiden äufseren Gabeln hinzuzufügen und von der mittleren wegzunehmen. Nach diesen, in der Musik gebräuchlichen Accorden wurden auch solche Zusammenstellungen von Tönen versucht, deren Vibrationszahlen keineswegs als angenähert einem geometrischen Verhältnifs betrachtet werden konnten. Wir wollen nur eine dieser Zusammenstellungen von drei und eine von vier Tönen anführen.

Die 1., 4. und 8. Gabel der Gabelreihe von a bis ā mufste nach dem Schema:

	Vibrationen		
	439,333	465,440	503,773
Comb. Töne	26,107	38,333	
Differ. der Comb. Töne	=12,226	=6,113 Stöfse liefern.	

Die vier Töne ais, c, gis ā mufsten nach dem Schema:

ais	c	gis	ā
465,457	522,458	829,351	878,666
57,001		49,315	
	7,686		=3,843 Stöfsen

3,843 Stöfse hervorbringen.

In beiden Fällen stimmte, wie ich mich selbst überzeugte, das Resultat der Messung hinreichend mit der Rechnung überein.

Nachdem so die Erzeugung der Stöfse durch zwei Combinationstöne, und das gegebene Gesetz der Geschwindigkeit derselben, in den verschiedensten Versuchen sich vollkommen bestätigt hatte, wurde der mehrerwähnte Fall der Erzeugung von genau vier Stöfsen durch zwei Gabeln, von denen die eine a, und die andere einen Ton giebt, der um vier Stöfse oder um acht Vibrationen tiefer ist als ā, näher in's Auge gefafst.

Die Vergleichung der Vibrationen des entstehenden Combinationstones mit den Vibrationen des Tones a führte auf die Vermuthung, dafs diese Stöfse durch Combination dieses Combinationstones mit dem Tone a entstehen möchten, und zwar nach demselben Gesetz der Geschwindigkeit, welches für diejenigen Stöfse stattfindet, welche unmittelbar durch zwei gewöhnliche Töne oder durch zwei Combinationstöne erzeugt werden.

Nimmt man a zu m Vibrationen an, so ist die Zahl der Vibrationen des zweiten Tones $2m-8$, und der Combinationston wird durch $m-8$ ausgedrückt. Dieser Combinationston schien nun durch neue Combination mit dem Tone a, da der Unterschied der Vibrationen, durch welche beide ausgedrückt werden, acht Vibrationen beträgt, die vier Stöfse zu erzeugen. Um diese Ansicht zu unterstützen, bereitete sich Hr. Scheibler eine Gabel, die genau um $3\frac{1}{2}$ Stöfse tiefer als die zweite Gabel der Gabelreihe, also um Eine Vibration höher als a war, und liefs diese mit der Nebengabel des ā zusammenklingen. Es wurden, übereinstimmend mit der Rechnung:

Töne der ersten Combination.	Töne d. zweiten Combination.	Unterschied.	Entsprechende Zahl der Stöfse.
$2m-8$ $m+1$	$m-9$ $m+1$	10	5

genau fünf Stöfse in der Secunde gefunden.

Da indefs dieser Versuch auch angesehen werden konnte als blofse Bestätigung des allgemeinen Gesetzes, dafs die Zahl der Stöfse zweier nahe liegender Töne gleich der Zahl der Stöfse ist, welche einer dieser Töne mit der tieferen Octave des anderen hervorbringt, so unternahm Hr. Sch. noch zwei directe Versuche, in welchen die Bildung des Combinationstones durchaus unabhängig geschah von dem Tone, mit welchem er die Stöfse hervorbringen sollte.

Erster Versuch.

A ais f
219,666 465,457 697,398
231,941
12,275 =6,137 Stöfsen.

Zweiter Versuch.

A cis g
219,666 553,525 782,803
229,278
9,612 =4,806 Stöfsen.

Der erste Versuch wurde noch dadurch interessant, dafs, aufser den Stöfsen des Combinationstones von ais und f mit dem gewöhnlichen Tone A noch andere Stöfse durch das Zusammentreffen zweier Combinationstöne nach dem Schema

A ais f
219,666 465,457 697,398
245,791 231,941
13,850 =6,975 Stöfsen.

entstanden. Diese 6,975 Stöfse, auf deren Erzeugung nicht war geachtet worden, erschwerten die Messung der erstgenannten Art der Stöfse; doch nicht in dem Maafse, dafs nicht Hr. Sch., ohne das Resultat vorher genau berechnet zu haben, ein, nur in der zweiten Decimalstelle von 6,137 Stöfsen unbedeutend abweichendes Resultat erhalten hätte; wodurch also zugleich ein directer Beweis gegeben war, dafs die Combination eines Combinationstones und eines gewöhnlichen Tones stärkere Stöfse liefert, als die Combination zweier Combinationstöne. Eben so genau, wie der erste Versuch, stimmte auch der zweite mit der Rechnung überein, und so war denn auch diese dritte Art der Erzeugung der Stöfse, und für diese die Gültigkeit des nämlichen Gesetzes, welches für die bei-

den andern Arten stattfindet, festgestellt und nachgewiesen.

Mit der Kenntnifs dieser drei Arten der Erzeugung war nun die Voraussicht zu einer unendlichen Mannigfaltigkeit der Entstehungsweise der Combinationstöne, wie der Stöfse gewonnen. Denn, obgleich die Natur derjenigen Stöfse, welche durch zwei Combinationstöne, oder durch einen Combinationston und einen gewöhnlichen Ton hervorgebracht werden, nicht in dem Maafse erforscht war, wie die Natur der durch zwei gewöhnliche Töne unmittelbar erzeugten Stöfse, so liefs sich doch mit Bestimmtheit voraussehen, dafs dieselben, eben so wie die letztgenannten, bei gröfserer Schnelligkeit der Aufeinanderfolge in neue Combinationstöne übergehen würden, deren Höhe wiederum durch die Differenz der unmittelbar erzeugenden Töne auszudrücken sey. Und eben so mufste, in Analogie mit dem Vorigen, erwartet werden, dafs diese Combinationstöne höheren Grades sowohl unter einander, als mit Combinationstönen niederen Grades und mit gewöhnlichen Tönen wiederum Stöfse und neue Combinationstöne, und zwar nach den mehrgenannten Gesetzen erzeugen würden, und so müfste objectiv die Reihe der erzeugten und wieder erzeugenden Stöfse und Combinationstöne ohne Ende fortgesetzt werden können; für jeden einzelnen Beobachter aber würde, da die Reihe nothwendig in jedem neuen Gliede an Hörbarkeit abnehmen mufs, bei gegebener Stärke der erzeugenden Töne nur eine bestimmte Zahl der Glieder auffafsbar bleiben.

Diese halb inductorischen Folgerungen wurden durch jeden Versuch, der zur Prüfung derselben angestellt werden mochte, vollkommen gerechtfertigt; und somit können wir mit Sicherheit als ganz allgemeines Gesetz aufstellen, dafs jede zwei Töne beim Zusammentreffen entweder Stöfse oder Combinationstöne erzeugen, und dafs jedesmal die Zahl der Stöfse gleich dem halben, und die Vibrationszahl des erzeugten Combinationstones gleich dem

ganzen Unterschied derjenigen Vibrationszahlen ist, durch welche die beiden erzeugenden Töne ausgedrückt werden. Sind die beiden zusammentreffenden Töne von gleicher Höhe, so ist die Zahl der Vibrationen des erzeugten Combinationstones, wie die der Stöfse, gleich Null. Und geht der Unterschied der erzeugenden Töne nicht über 16 Vibrationen in der Secunde hinaus, so entstehen, bei gewöhnlicher Stärke der Luftverdichtungen und Luftverdünnungen, die Stöfse; und diese Stöfse gehen, bei gröfserem Unterschiede der erzeugenden Töne, in neue Combinationstöne über.

Ehe wir einige der hieher gehörigen Versuche anführen, müssen wir bemerken, dafs wir diejenigen Combinationstöne, welche unmittelbar aus dem Zusammenklingen zweier gewöhnlichen Töne hervorgehen, Combinationstöne ersten Grades; diejenigen, welche aus dem Zusammenklingen zweier Combinationstöne ersten Grades oder eines Combinationstones ersten Grades und eines gewöhnlichen Tones entstehen, Combinationstöne zweiten Grades; ferner diejenigen, welche aus dem Zusammenklingen zweier Combinationstöne zweiten Grades, oder eines Combinationstones zweiten Grades und eines der vorhergehenden Töne hervorgehen, Combinationstöne dritten Grades nennen u. s. f.

Stöfse, welche unmittelbar aus dem Zusammenklingen eines Combinationstones zweiten Grades und eines gewöhnlichen Tones resultiren. Die Gabeln waren A, ais, cis, und eine Gabel, welche um 3×4 Stöfse oder um 24 Vibrationen tiefer war als ā.

A — ais — cis — 24 Vibr. tiefer als ā.
219,666 — 465,457 — 553,525 — 854,666
88,068 — 301,141
213,073
6,593 = 3,3 Stöfsen.

Stöfse eines Combinationstones ersten Grades und eines Combinationstones zweiten Grades.

Gew. Töne.	Comb. Ton 1. Grades.	Ein C. T. 1 Gr. und Ein C. T. 2 Gr.	Differenz.
a =439,333			
	258,065		
f =697,398		126,112	5,831=2,92 Stöfsen
	131,953	131,953	
gis=829,351			

Stöfse zweier Combinationstöne zweiten Grades.

a		cis		f		ā
439,333		553,525		697,398		878,666
	114,192		143,873		181,268	
		29,681		37,395		
			7,714			=3,857 Stöfsen.

Stöfse eines Combinationstones dritten Grades mit einem gewöhnlichen Tone.
(Die Gabeln waren A und die Nebengabel des ā.)

Gew. Töne.	Ein C.T.1 G. und Ein gew. Ton.	Ein C.T.2 G. und Ein gew. Ton.	Ein C.3 G. und Ein gew. Ton.	Differenz.
Nebengabel des a $=4m-8$	$3m-8$	$2m-8$	$m-8$	
	m	m	m	8 Vibr.
$A=m$ Vibr.				=4 Stöfs.

In allen diesen Fällen stimmten die Resultate des Versuches mit denen der Rechnung so, dafs nur in der zweiten Decimalstelle der Zahl der Stöfse unbedeutende Abweichungen stattfanden.

Die Zusammenstellung der A-Gabel mit der Nebengabel des ā, welche nach der schärfsten Messung genau die vorher berechneten vier Stöfse gab, war einer der ersten Versuche, durch welche Hr. Sch. mit Ver-

gnügen die gegebene Erklärung bestätigt fand. Dieser Fall kann, wie leicht zu sehen, auch als specieller Fall des allgemeinen betrachtet werden, dafs ein Ton dieselbe Zahl der Stöfse, welche er mit einem nahe liegenden Tone hervorbringt, auch mit allen denjenigen Tönen erzeugt, von welchen dieser zweite Ton ein sogenannter harmonischer oder mitklingender Ton ist.

Was den Grad der Hörbarkeit der verschiedenen Stofsarten betrifft, so hat Hr. Sch. durch Erfahrung gefunden, dafs die Töne ungefähr in folgender Ordnung an Stärke abnehmen.

1) Stöfse zweier gewöhnlichen Töne.
2) - eines Combinationstones ersten Grades mit einem gewöhnlichen Tone.
3) - zweier Combinationstöne ersten Grades.
4) - eines Combinationstones zweiten Grades mit einem gewöhnlichen Tone.
5) - eines Combinationstones zweiten Grades mit einem Combinationstone ersten Grades.
6) - eines Combinationstones dritten Grades mit einem gewöhnlichen Tone.
7) - zweier Combinationstöne zweiten Grades.
8) - eines Combinationstones dritten Grades mit einem Combinationston ersten Grades.

Ueber diese Gränze hinaus sind die Stöfse, wenn sie durch das Zusammenklingen von Stimmgabeln hervorgebracht werden, einem geübten Ohr noch wohl vernehmbar; doch läfst sich ihre Geschwindigkeit nicht mehr mit Sicherheit bestimmen.

Aus diesem allgemeinen Gesetz der Erzeugung der Stöfse und der Combinationstöne folgte nun sehr leicht eine Methode, die Gränzen kleinerer Intervalle, wie der einer Octave, mit aller der Sicherheit und Genauigkeit, welche die Anwendung von Stöfsen nur gewähren konnte, abzustecken.

Setzen wir nämlich die Zahl der Vibrationen des

Grundtones in dem Intervall der reinen Octave $=m$, der reinen Quinte $=2m$, der reinen Quarte $=3m$ u. s. w., und erhöhen den Grundton um a, die Octave, Quinte, Quarte u. s. w. um b Vibrationen, so erhalten wir folgende Combinationen:

Erzeugende Töne.	Erzeugte Töne.	Stöfse.
Octave.		
$2m+b$ und $m+a$	$m+b-a$	
$m+a$ und $m+b-a$	$2a-b$	$\frac{2a-b}{2}$
Quinte.		
$3m+b$ und $2m+a$	$m+b-a$	
$2m+a$ und $m+b-a$	$m+2a-b$	
$m+2a-b$ und $m+b-a$	$3a-2b$	$\frac{3a-2b}{2}$
Quarte.		
$4m+b$ und $3m+a$	$m+b-a$	
$3m+a$ und $m+b-a$	$2m+2a-b$	
$m+b-a$ und $2m+2a-b$	$m+3a-2b$	
$m+b-a$ und $m+3a-2b$	$4a+3b$	$\frac{4a-3b}{2}$

Fügen wir zu diesen Resultaten noch diejenigen der Berechnung für die grofse und die kleine Terz hinzu, so haben wir als doppelte Zahl der Stöfse:

bei der Octave	$2a-b$	bei der gr. Terz	$5a-4b$
- - Quinte	$3a-2b$	- - kl. Terz	$6a-5b$
- - Quarte	$4a-3b$		

Legen wir in diesen Formeln einzeln a oder b, oder beiden zugleich, einen negativen Werth bei, so gelten sie auch für die Fälle, in welchen für die entsprechenden Töne der reinen Intervalle nicht höhere, sondern tiefere Töne genommen werden.

Die Zahl der Stöfse kann nun nach diesen Formeln

positiv, gleich Null, oder negativ seyn. Ist sie gleich Null, so bilden die beiden zusammenklingenden Töne, welche beide um respective a und b Vibrationen von den Tönen des reinen Intervalls verschieden genommen waren, wiederum ein reines gleiches Intervall; denn a und b sind in diesem Falle entweder beide positiv oder beide negativ, und stehen in dem Verhältnifs der beiden Töne des bezüglichen Intervalls. Ob die Formeln durch besondere Werthe von a und b positive oder negative Ausdrücke liefern, ist für die Zahl der Stöfse völlig gleichgültig, da ein solcher negativer Ausdruck nur anzeigen würde, dafs in der, zur Aufsuchung der Formel ausgeführten Rechnung der Subtrahend der letzten Subtraction, für diese besonderen Werthe für a und b, gröfser war als der Minuend, die Zahl der Stöfse aber nur von dem Unterschiede der unmittelbar erzeugenden Töne, und nicht davon abhängt, welcher von diesen Tönen der höhere oder der tiefere ist. Sind daher a und b gegeben, so ist durch die Formeln die Zahl der Stöfse vollkommen bestimmt; ist aber die Zahl der Stöfse und eine von den beiden Gröfsen a und b, z. B. a, gegeben, so bleibt die andere Gröfse, b, noch in sofern unbestimmt, dafs für dieselbe, je nachdem die Zahl der Stöfse positiv oder negativ gesetzt wird, zwei verschiedene Werthe folgen; ein bestimmter Werth kann dann aber durch ein zweites gegebenes a und eine von diesem zweiten a und einem der beiden Werthe für b abhängige gegebene Zahl der Stöfse gefunden werden. Daraus ergiebt sich denn nun folgende Methode der Stimmung obiger Intervalle.

Man bringe einen Ton in die Nähe des Grundtones, und einen zweiten Ton in die Nähe des höheren Tones des zu stimmenden Intervalls, und zwar so, dafs diese beiden Hülfstöne mit einander Stöfse von mefsbarer Geschwindigkeit erzeugen, bestimme genau die Zahl dieser Stöfse, so wie die positive oder negative Entfernung des ersten Hülfstones vom Grundton, und suche, indem man

die Zahl der Stöfse einmal positiv und einmal negativ setzt, nach der entsprechenden Formel die beiden Werthe für b; auf dieselbe Weise suche man, indem man den ersten Hülfston mit einem anderen, ebenfalls in die Nähe des Grundtones gebrachten, vertauscht, den zweiten Hülfston aber beibehält, noch einmal zwei verschiedene Werthe für b. Derjenige von diesen letztgefundenen Werthen, welcher mit einem der beiden erstgefundenen übereinstimmt, giebt dann an, je nachdem er positiv oder negativ ist, um wie viel Vibrationen der zweite Hülfston höher oder tiefer ist, als der verlangte höhere Ton des zu stimmenden Intervalls, und die endliche Lösung der Aufgabe besteht nur noch darin, diesen Unterschied zu verwirklichen.

Wollte man z. B. zu irgend einem Grundton eine reine Quinte stimmen, so hätte man einen Hülfston in die Nähe des Grundtones und einen anderen in die Nähe der Quinte zu bringen, und zwar so, dafs beide mit einander und der erste mit dem Grundton Stöfse von mefsbarer Geschwindigkeit erzeugen. Es sey die Zahl der Stöfse, welche die beiden Hülfstöne mit einander erzeugen, $=3$, und der erste Hülfston um $3\frac{1}{2}$ Vibrationen tiefer als der Grundton gefunden. Da hiernach $a=-7$ und die doppelte Zahl der Stöfse $=+6$ und $=-6$ gesetzt werden mufs, so giebt die entsprechende Formel die beiden Gleichungen:

$$-21-2b=6 \text{ und } -21-2b=-6,$$

woraus:

$$b=-\frac{27}{2} \text{ und } b=-\frac{15}{2}$$

folgt.

Zur Bestimmung, welcher von diesen beiden Werthen dem wirklich angewandten zweiten Hülfstone zugehört, mufs, indem dieser zweite Hülfston beibehalten wird, der erste Hülfston noch mit einem anderen verwechselt werden. Es sey dieser mit dem ersten Hülfston ver-

wechselte Ton um vier Stöfse tiefer als der Grundton und die Zahl der Stöfse dieses Tones mit dem zweiten Hülfston $4\frac{1}{2}$ gefunden.

Da hiernach $a=-8$ und die doppelte Zahl der Stöfse $=+9$ oder $=-9$, so entstehen die beiden Gleichungen:

$$-24-2b=+9 \text{ und } -24-2b=-9,$$

woraus:

$$b=-\frac{33}{2} \text{ und } b=-\frac{15}{2}$$

folgt. Aus der Vergleichung dieser beiden Werthe mit den beiden zuerst gefundenen ergiebt sich das b des angewandten Hülfstones $=-\frac{15}{2}$, wonach die reine Quinte erhalten wird, wenn man einen Ton um $\frac{15}{2}$ Vibrationen oder $\frac{15}{4}$ Stöfse höher als diesen Hülfston stimmt.

Ist man durch das Urtheil des musikalischen Gehörs, oder durch ein Monochord, oder durch einen ausgedehnten Gabelapparat in den Stand gesetzt, mit Sicherheit zu entscheiden, ob das geometrische Verhältnifs des ersten Hülfstones zum zweiten gröfser oder kleiner ist, als das Verhältnifs der Töne des zu stimmenden Intervalls; so ist man dadurch der Anwendung einer andern Hülfsgabel überhoben, indem die beiden Werthe von b jedesmal auf zwei Töne hinweisen, von denen der eine höher und der andere tiefer ist als derjenige Ton, dessen Verhältnifs zum ersten Hülfston gleich dem Verhältnifs des höheren Tones des zu stimmenden Intervalls zum Grundton desselben ist.

Setzt man in den Formeln $a=b$, so reducirt sich, es mögen a und b beide positiv oder beide negativ genommen werden, jede derselben, da das Vorzeichen für die Zahl der Stöfse gleichgültig ist, auf a oder b, und es ergiebt sich der interessante Satz, dafs jede zwei Töne,

welche respective um eine gleiche Zahl Stöfse beide höher oder beide tiefer sind, als die Töne der Octave, der reinen Quinte, der reinen Quarte etc. mit einander die nämliche Zahl der Stöfse hervorbringen, welche jeder derselben mit dem entsprechenden Ton des reinen Intervalls erzeugt.

Dieses Verhalten zur Stimmung jener Intervalle benutzend, könnte man einen Hülfston um eine beliebige Zahl Stöfse tiefer oder höher machen als der Grundton, dann einen zweiten Hülfston zwischen den höheren Ton des zu stimmenden Intervalls und den um ein gleiches Intervall von dem ersten Hülfston verschiedenen Ton so einbringen, dafs beide Hülfstöne mit einander die nämliche Zahl der Stöfse hervorbrächten, und endlich einen dritten Ton wieder um dieselbe Zahl Stöfse tiefer oder höher als den zweiten Hülfston stimmen; dieser wäre dann der verlangte Ton.

Diese Methode wäre besonders dann anzuwenden, wenn nicht ein genau eingetheiltes, verschiebbares Pendel zu Gebote stände; man würde dann am besten thun, einen Ton mit Sorgfalt um vier Stöfse in der Secunde höher oder tiefer als den Grundton zu stimmen, und diesen Ton zur Stimmung der verschiedenen Intervalle zu benutzen.

Setzt man $a =$ Null, oder nimmt, was dasselbe ist, statt des vom Grundton verschiedenen Tones den Grundton selbst, so reduciren sich die Formeln auf b, $2b$, $3b$ ...., woraus, wenn wir den von dem höheren Ton des jedesmaligen Intervalls um b Vibrationen verschiedenen Ton den Hülfston desselben nennen, hervorgeht, dafs die Hülfsoctave mit dem Grundton das Einfache, die Hülfsquinte mit dem Grundton das Zweifache, die Hülfsquarte das Dreifache u. s. f. derjenigen Stöfse erzeugt, welche diese Hülfsgabeln mit dem höheren Ton der entsprechenden Intervalle hervorbringt.

Daraus ergiebt sich dann noch eine dritte Art der

Anwendung jener Formeln zur Stimmung der reinen Intervalle, die Hr. Sch., wegen ihrer gröſseren Einfachheit und somit gröſseren Genauigkeit, den übrigen vorzog und bei seinen Arbeiten benutzte. — Sie besteht darin, die Stöſse zu messen, welche ein in die Nähe des zu stimmenden Tons gebrachter Hülfston beim Zusammenklingen mit dem Grundton erzeugt, und bei der Octave um die ganze Zahl dieser Stöſse, bei der Quinte um die Hälfte derselben, bei der Quarte um ein Drittel derselben etc. tiefer oder höher, als die Höhe der Hülfsgabel den verlangten Ton zu suchen.

Rechnet man auf jede der beiden Messungen, welche nach dieser Art zu stimmen erforderlich sind, das Maximum des Fehlers bei Bestimmung der Stoſsgeschwindigkeit, nämlich 0,1 Pendelschlag, so betrüge, bei einer zwei Stöſse betragenden Entfernung der Hülfsgabeln von den entsprechenden Tönen, in dem ungünstigsten Falle der Summirung beider Fehler, die dadurch entstandene Unrichtigkeit:

für die Octave nur $(\frac{4}{60}+\frac{4}{60})\times 0,1 = 0,0133$ Vibr.
- - Quinte nur $(\frac{4}{60}+\frac{8}{60})\times 0,1 = 0,02$ -
- - Quarte nur $(\frac{4}{60}+\frac{12}{60})\times 0,1 = 0,0266$ -
u. s. w.

Diese Arten der Stimmung können nun freilich bei jedem besonderen Instrument nur für eine beschränkte Zahl der Intervalle angewandt werden. Bei tüchtigen Orgeltönen mögen sich vielleicht auſser den Intervallen, für welche die Formeln angeführt sind, nach ähnlichen Formeln auch noch die groſse und kleine Sexte stimmen lassen; bei Gabeln aber kann man, wegen zu geringer Hörbarkeit der Stöſse, nach dieser Methode nicht über die Intervalle der Octave, Quinte und Quarte hinausgehen, und Hr. Sch. war daher genöthigt, zur Stimmung der groſsen Terz einen andern Weg aufzusuchen.

Diesen fand er in der gleichzeitigen Anwendung einer Hülfsterz und einer nach den obigen Methoden schon

gestimmten reinen Quinte oder einer Hülfsquinte, deren Entfernung von der reinen Quinte durch die Zahl der mit dem Grundton erzeugten Stöſse gegeben war. Erhöht man nämlich in dem reinen Dreiklang die groſse Terz um a Vibrationen, so hat man folgende Formeln:

$$\begin{array}{ccccc} 4m & & 5m \pm a & & 6m \\ & m \pm a & & m \mp a & \\ & & 2a & & = a \text{ Stöſsen.} \end{array}$$

Läſst man also den gegebenen Grundton, eine schon gestimmte reine Quinte und eine Hülfsterz, welche um wenige Vibrationen höher oder tiefer als die reine groſse Terz genommen wird, zusammenklingen, und miſst die Zahl der Stöſse dieses Dreiklangs, so giebt diese Zahl der Stöſse an, um wie viel Vibrationen tiefer oder höher als die Hülfsterz die reine groſse Terz zu suchen sey. Nimmt man statt der reinen Quinte eine Hülfsquinte, so hat man:

$$\begin{array}{ccccc} 4m & & 5m \pm a & & 6m \pm b \\ & m \pm a & & m \pm a \mp b & \\ & & 2a - b & & = \frac{2a-b}{2} \text{ Stöſsen,} \end{array}$$

woraus sich leicht die Art der Stimmung ableiten läſst. Da die reine Quinte erst nach der Hülfsquinte gestimmt werden muſs, so giebt diese Art der Stimmung ein etwas genaueres Resultat, als die vorhin angegebene, weshalb sich Hr. Scheibler nur dieser letzteren bedient.

Durch die vier Stimmungen, nämlich der Octave, der Quinte, der Quarte und der groſsen Terz, ist man nun in den Stand gesetzt, eine chromatische Tonleiter in reinen Intervallen zu verfertigen. Z. B. kann man nach ā durch ein Neben-ā das a und durch ein Hülfs-d das d, nach d und ā durch eine Hülfsterz vermittelst des Dreiklanges fis, nach a durch eine Hülfsquinte e, nach a und e durch eine Hülfsterz vermittelst des Dreiklanges cis, nach fis durch ein Hülfs-h das h, nach h und fis durch eine Hülfsterz vermittelst des Dreiklanges dis, nach d durch

eine Hülfsquarte g, nach g durch ein Hülfs-c das c, nach cis durch eine Hülfsquinte gis, nach cis und gis durch eine Hülfsterz f, und endlich nach f durch ein Hülfs-aïs das aïs finden.

Eine solche chromatische Tonleiter wäre auf mannigfaltige Weise mit grofser Leichtigkeit zur Bestimmung der Vibrationen des *a* zu benutzen, indem je zwei Töne der Tonleiter höchst genaue Gränzen eines Intervalles darbieten, dessen Vibrationen zu den Vibrationen des Grundtones der Tonleiter in einem gegebenen Verhältnifs stehen.

Hr. Scheibler hat, zur Vergleichung mit seinen früheren Messungen der ganzen Octave, vier solcher Bestimmungen der Vibrationen des ā ausgeführt; jedoch hält er die Messung der ganzen Octave für die sicherste, weil jeder Fehler, der durch Unrichtigkeit der Gränzen der Intervalle entsteht, sich in dem Maafse vervielfacht, als zur Verkürzung der Messung das Intervall kleiner genommen wird. Diese abgekürzten Messungen mit drei anderen, die noch aus ihnen folgen, und mit der Messung der ganzen Octave zusammengestellt, gaben folgende Resultate:

Gemessene Intervalle.	Zahlen, womit die Vibr. der Interv. multipl. wurd., um die Vibr. des a zu erhalten.	Vibr. des a.	Abweichung von dem Resultate der ersten Messung.
a bis ā	1	439,333	
a - cis	4	439,221	—0,112
cis - d	12	439,285	—0,048
d - e	6	439,125	—0,208
gis - a	8	439,510	+0,177
a - d	3	439,236	—0,097
a - e	2	439,200	—0,133
cis - e	4	439,180	—0,153

Uebersichtlich zusammengestellt sind nun die Leistungen des Hrn. Scheibler folgende:

Empirische Nachweisung der Proportionalität der Stöfse und des Unterschiedes der erzeugenden Töne.

Auffindung einer von dem schwankenden Urtheil des musikalischen Gehörs völlig unabhängigen Stimm-Methode.

Empirische Nachweisung, dafs sich die Zahl der Stöfse zum Unterschiede der Vibrationen wie 1:2 verhält.

Eine auf dieses Verhältnifs gegründete Methode, die Vibrationen eines Tones zu finden.

Herleitung der Geschwindigkeit der Stöfse aus einer figürlichen Darstellung der Verdichtungen und Verdünnungen zweier einfachen Töne.

Entdeckung solcher Stöfse, welche nicht unmittelbar aus dem Zusammenklingen zweier einfachen Töne hervorgehen, und Auffindung des Gesetzes der Geschwindigkeit für diese Stöfse.

Stimmung der reinen Intervalle vermittelst der Stöfse der Combinationstöne, und Benutzung dieser Stimmung zu einer bequemeren Auffindung der Vibrationen eines Tons.

Nachträgliches.

Während diese Mittheilung, um sie zum Druck abschicken zu können, abgeschrieben wurde, entdeckte Hr. Scheibler eine noch genauere Methode zur Stimmung der reinen Octave. Bisher hatte er eine Nebenoctave genau um vier Stöfse pro Secunde tiefer als die Octave, und dann nach dieser Nebenoctave den Grundton so gestimmt, dafs er mit derselben wieder genau vier Stöfse machte. Seine auf diese Weise bereitete a-Gabel mufste nun mit dem Hülfs-d dieselbe Zahl der Stöfse erzeugen, welche diese Hülfsgabel mit der Octave ā machte, indem sowohl die Stöfse der Hülfsquarte mit dem Grundton, als die Stöfse des Hülfs-Grundtones mit der reinen Quinte das Dreifache derjenigen Stöfse sind, welche durch den

den jedesmaligen Hülfston mit dem gleichnamigen Ton des reinen Intervalls gebildet werden.

Diese Gleichheit der Zahl der Stöfse wollte aber nicht erfolgen, obgleich die sorgfältigste Revision des angewandten Verfahrens keine Fehler in der Bestimmung der Höhe des a nachwies.

Hierdurch auf die Vermuthung geführt, dafs die Hülfsquarte auch dann noch eine Abweichung des Grundtones und der Octave von dem Verhältnifs 1 : 2 anzeigen möchte, wenn die Anwendung der Hülfsoctave keine Unrichtigkeit weiter bemerken läfst, berechnete er, welche Unterschiede in der Zahl der Stöfse sich ergeben müssen, wenn nach einander der als Octave feststehende Ton und ein von dem wahren Grundton um eine angenommene geringe Zahl von Vibrationen entfernter Ton erstens mit der Hülfsoctave, zweitens mit der Hülfsquarte zusammengestellt werden.

Es sey die Hülfsoctave um b Vibrationen von der Octave, und der angedeutete falsche Grundton um a Vibrationen von dem wahren Grundton verschieden; und $2a$ sey nicht gröfser als b.

Nach den früher gefundenen Formeln ist dann die Zahl der Stöfse der Hülfsoctave mit dem Grundton, je nachdem die Hülfsoctave von der Octave und der falsche Grundton von dem wahren Grundton in entgegengesetztem oder in gleichem Sinne abweichen, $\frac{2a+b}{2}$ oder $\frac{2a-b}{2}$, für welche letztere Formel, nach dem angenommenen Verhältnifs zwischen a und b, $\frac{b-2a}{2}$ gesetzt werden mufs. Die Zahl der Stöfse der Hülfsoctave mit der

Octave ist aber $\frac{b}{2}$, und somit der Unterschied zwischen dieser und der vorigen Zahl der Stöfse $\frac{2a+b}{2}-\frac{b}{2}$, oder $\frac{b}{2}-\frac{b-2b}{2}$, also in jedem Falle gleich a.

Nun sey ferner die Hülfsquarte um c Vibr. von der reinen Quarte, und der falsche Grundton wieder um a Vibr. von dem wahren Grundton verschieden, und es sey $4a$ nicht gröfser als $3c$.

Dann ist die Zahl der Stöfse der Hülfsquarte mit dem falschen Grundton, je nachdem wieder die entsprechenden Abweichungen in entgegengesetztem oder in gleichem Sinne geschehen $\frac{4a+3b}{2}$ oder $\frac{4a-3b}{2}$ und für den letzteren Ausdruck müsen wir wieder $\frac{3b-4a}{2}$ setzen. Die Zahl der Stöfse der Hülfsquarte mit der Octave ist aber $\frac{3b}{2}$, und somit der Unterschied zwischen dieser und der vorigen Zahl in jedem Falle $2a$.

Daraus geht dann hervor, dafs bei geringer Abweichung eines Tones von dem Grundton die Zahl der Stöfse der Hülfsquarte mit diesem falschen Grundton um das Doppelte dessen von der Zahl der Stöfse der Hülfsquarte mit der Octave abweicht, um welches die Stöfse der Hülfsoctave mit dem falschen Grundton von den Stöfsen der Hülfsoctave mit der Octave verschieden sind, und dafs also die Hülfsquarte noch die Hälfte desjenigen Fehlers anzeigt, welchen die Hülfsoctave anzugeben im Stande ist.

Die Genauigkeit des hieraus hervorgehenden Verfahrens zur Stimmung der Octave ist übrigens so grofs, dafs der Unterschied in der Zahl der Stöfse, welchen Hr. Scheibler bemerkt hatte, wenn er die Hülfsquarte mit der Octave und gleich darauf mit dem Grundton zusammenstellte, nicht von einer Unrichtigkeit des Grundtones,

sondern, wie sich nachher zeigte, von dem Einflufs der strahlenden Wärme des Experimentirenden auf die Gabel der Hülfsquarte beim ersten Versuch herrührte; stellte er die beiden Versuche an verschiedenen Tagen an, so zeigte sich die Zahl der Stöfse vollkommen gleich.

Aufser dieser Verbesserung des Verfahrens, die Octave zu stimmen, gelangten wir auch zu einem neuen Mittel der Auffindung der Vibrationen eines Tones.

Man weifs aus der Lehre von den Gleichungen, dafs zur Bestimmung von n Gröfsen n Gleichungen erforderlich sind. Nun führte die Berechnungsweise der Stöfse eines grofsen Dreiklanges oder eines Quartsextenaccordes zu einer Gleichung, in welcher, wenn die Stöfse des Accords gemessen sind, diese Zahl der Stöfse, oder die doppelte Zahl derselben, die gegebene Gröfse, und die Vibrationen der drei Töne die gesuchte Gröfse darstellen. Z. B. die Stöfse des Dreiklanges $\overline{\text{a}}$, $\overline{\text{cis}}$, $\overline{\text{e}}$ werden unmittelbar durch das Zusammentreffen des Combinationstones von a und $\overline{\text{cis}}$ und des Combinationstones von $\overline{\text{cis}}$ und $\overline{\text{e}}$ gebildet; man erhält daher die doppelte Zahl der Stöfse indem man die Vibrationszahl des kleineren dieser Combinationstöne von der Vibrationszahl des gröfseren subtrahirt.

Bei einiger Annäherung der drei Töne an eine richtige Temperatur ist aber der gröfsere Combinationston derjenige, welcher durch den Grundton und die kleine Terz gebildet wird. Nennen wir daher die doppelte Zahl der Stöfse n, so haben wir folgende Gleichung.

$$(\overline{\text{cis}}-\text{a})-(\overline{\text{e}}-\overline{\text{cis}})=n \text{ oder}$$
$$2\overline{\text{cis}}-\text{a}-\overline{\text{e}}=n.$$

Im Quartsextenaccord geschieht die Bildung der Stöfse auf ganz gleiche Weise, und es ist hier der Combinationston, welcher aus dem Zusammentreffen der Quarte mit der Sexte hervorgeht, gröfser als derjenige, welcher durch den Grundton und die Quarte gebildet wird.

Ist daher die doppelte Zahl der Stöfse des Quartsextenaccordes a, $\overline{d}$, $\overline{fis}$ gleich m, so haben wir die Gleichung:

$$(\overline{fis}-\overline{d})-(\overline{d}-a)=m \text{ oder}$$
$$a+\overline{fis}-2d=m.$$

Auf diese Weise erhält man durch die sechs grofsen Dreiklänge und die vier Quartsextenaccorde in einer Octave zehn Gleichungen zwischen den dreizehn Tönen der ganzen Scale, und es fehlen zur vollkommenen Bestimmung dieser Töne nur noch drei Gleichungen. Diese drei Gleichungen könnten leicht durch Anwendung einiger Hülfstöne oder durch Ausmessung des Raumes zwischen zwei Tönen erhalten werden; indefs giebt es auch ein Mittel zu demselben ohne Anwendung eines Zwischentones zu gelangen.

Betrachtet man nämlich das Verhältnifs der Töne eines Sextenaccordes, welches dem Verhältnifs 5:6:8 angenähert ist, so scheint der Combinationston der Terz und Sexte mit dem Combinationston des Grundtones und der Terz einen Combinationston zweiten Grades, und dieser mit dem Combinationston des Grundtones und der Terz mefsbare Stöfse erzeugen zu müssen. Für den Sextenaccord $\overline{a}$, $\overline{c}$, $\overline{f}$ wäre das Schema dieser Combinationen folgendes:

$\overline{a}$ $\overline{c}$ $\overline{f}$
439,333 522,458 697,398
83,125 174,940
91,815
8,690 =4,345 Stöfsen.

Statt dieser Stöfse hörten wir aber deutlich Stöfse von geringerer Geschwindigkeit, durch welche die eben berechneten Stöfse, dennoch einigermafsen erkennbar, in den Hintergrund gedrängt wurden. Eine nähere Betrachtung der drei Vibrationszahlen zeigte nun auch die Nothwendigkeit der Bildung anderer Stöfse nach dem Schema:

$$\begin{array}{ccccc} \overline{a} & & \overline{f} & & \overline{c} \\ 439{,}333 & & 697{,}398 & & 522{,}458 \\ & 258{,}065 & & 264{,}393 & \\ & & 6{,}328 & & \end{array}$$

$= 3{,}164$ Stöſsen

aus welchem zugleich die Ursache der gröſseren Stärke dieser Stöſse hervorleuchtet: indem zwar nach beiden Schematen die Stöſse durch einen Combinationston ersten und einen Combinationston zweiten Grades gebildet werden; allein die Erzeugung des Combinationstones zweiten Grades nach dem letzteren Schema durch einen Combinationston ersten Grades und einen einfachen Ton, dagegen nach dem ersten Schema durch zwei Combinationstöne ersten Grades, mithin weniger direct, geschieht. Der Versuch mit den übrigen vier Sextenaccorden der Töne von a bis ā bestätigte diese Vorstellung von der Erzeugung der Stöſse vollkommen. Hierdurch ergaben sich also noch fünf Gleichungen, welche, wie man leicht sieht, dadurch gebildet werden, daſs die Differenz des jedesmaligen Grundtones und der Sexte zweimal von der kleinen Terz subtrahirt und der letzte Rest gleich der doppelten Zahl der Stöſse gesetzt wird.

Ist die doppelte Zahl der Stöſse des Accordes $\overline{a}$, $\overline{c}$, $\overline{f}$ gleich p, so haben wir die Gleichung:

$$\overline{c} - 2(\overline{f} - a) = p \text{ oder } 2a + \overline{c} - 2\overline{f} = p.$$

In Allem also stehen uns zur Bestimmung der dreizehn Töne 15 Gleichungen zu Gebote; nennen wir der Reihe nach die Zahl der Stöſse der Accorde n^{I}, n^{II}, n^{III} ...., so sind die Gleichungen folgende:

$2\overline{cis} - a - \overline{e} = n^{\mathrm{I}}$

$2\overline{d} - ais - \overline{f} = n^{\mathrm{II}}$

$2\overline{dis} - h - \overline{fis} = n^{\mathrm{III}}$

$2\overline{e} - \overline{c} - g = n^{\mathrm{IV}}$

$2\overline{f} - \overline{cis} - \overline{gis} = n^{\mathrm{V}}$

$2\overline{fis} - \overline{d} - \overline{a} = n^{\mathrm{VI}}$

$a + \overline{fis} - 2d = n^{\mathrm{VII}}$

$ais + \overline{g} - 2\overline{dis} = n^{\mathrm{VIII}}$

$h + \overline{gis} - 2\overline{c} = n^{\mathrm{IX}}$

$\overline{c} + \overline{a} - 2\overline{f} = n^{\mathrm{X}}$

$2\overline{\text{a}}+\overline{\text{c}}-2\overline{\text{f}}=n^{XI}$

$2\overline{\text{ais}}+\overline{\text{cis}}-2\overline{\text{fis}}=n^{XII}$

$2\text{h}+\overline{\text{d}}-2\overline{\text{g}}=n^{XIII}$

$2\overline{\text{c}}+\overline{\text{dis}}-2\overline{\text{gis}}=n^{XIV}$

$2\overline{\text{cis}}+\overline{\text{e}}-2\overline{\text{a}}=n^{XV}$

Aus der zehnten und elften Gleichung sieht man, dafs $2\text{a}=\bar{\text{a}}$, wenn $n^{X}=n^{XI}$, wodurch ein leichtes Mittel gegeben ist zu untersuchen, ob zwei Töne genau in dem Verhältnifs 1:2 stehen.

Will man nun die Vibrationen der dreizehn Töne berechnen, so hat man aus diesen funfzehn Gleichungen dreizehn beliebige auszuwählen; die übrigen zwei Gleichungen können dann zur Probe der erhaltenen Werthe dienen. Am besten wird man in der Regel zwei der fünf letzteren Gleichungen fallen lassen, indem die Stöfse derselben weniger stark, und dazu, wegen der zugleich erklingenden andern Art Stöfse schwerer zu messen sind.

Lassen wir die zwölfte und vierzehnte Gleichung weg, so ergiebt sich:

$$\text{a}=3n^{I}+12n^{IV}+12n^{V}+2n^{VI}-4n^{VII}+12n^{IX}+8n^{X}$$
$$4n^{XI}-6n^{XIII}+3n^{XV}$$

$$\text{ais}=3n^{I}+n^{III}+12n^{IV}+12n^{V}+2\tfrac{1}{2}n^{VI}-4n^{VII}+n^{VIII}$$
$$+12n^{IX}+7\tfrac{1}{2}n^{X}+4\tfrac{1}{2}n^{XI}-5\tfrac{1}{2}n^{XIII}+3\text{n}^{XV}$$

$$\text{h}=2n^{I}+2n^{II}+2n^{III}+11n^{IV}+12n^{V}+1\tfrac{1}{2}n^{VI}-n^{VII}$$
$$+2n^{VIII}+12n^{IX}+4\tfrac{1}{2}n^{X}+6\tfrac{1}{2}n^{XI}-4\tfrac{1}{2}n^{XIII}$$
$$+4^{XV}$$

$$\text{c}=4n^{I}-2n^{II}-2n^{III}+16n^{IV}+16n^{V}+3n^{VI}-8n^{VII}$$
$$-2n^{VIII}+16n^{IX}+12\tfrac{1}{3}n^{X}+4\tfrac{2}{3}n^{XI}-9n^{XIII}$$
$$+4^{XV}$$

$$\overline{\text{cis}}=4n^{I}+15n^{IV}+15n^{V}+2\tfrac{1}{2}n^{VI}-5n^{VII}+15n^{IX}$$
$$9\tfrac{1}{2}n^{X}+5\tfrac{1}{2}n^{XI}-7\tfrac{1}{2}n^{XIII}+4n^{XV}$$

$$\overline{\text{d}}=4n^{I}+16n^{IV}+16n^{V}+3n^{VI}-6n^{VII}+16n^{IX}$$
$$+10\tfrac{1}{3}n^{X}+5\tfrac{2}{3}n^{XI}-8n^{XIII}+4n^{XV}$$

$$\overline{\text{dis}}=3\tfrac{1}{2}n^{I}+n^{II}+1\tfrac{1}{2}n^{III}+15\tfrac{1}{2}n^{IV}+16n^{V}+2\tfrac{3}{4}n^{VI}$$
$$-4n^{VII}+n^{VIII}+16n^{IX}+8\tfrac{7}{12}n^{X}+6\tfrac{1}{12}n^{XI}$$
$$-7\tfrac{1}{4}n^{XIII}+4\tfrac{1}{2}n^{XV}$$

$$\overline{\mathrm{e}} = 4n^{\mathrm{I}} + 18n^{\mathrm{IV}} + 18n^{\mathrm{V}} + 3n^{\mathrm{VI}} - 6n^{\mathrm{VII}} + 18n^{\mathrm{IX}} + 11n^{\mathrm{X}} + 7n^{\mathrm{XI}} - 9n^{\mathrm{XIII}} + 5n^{\mathrm{XV}}$$

$$\overline{\mathrm{f}} = 5n^{\mathrm{I}} - n^{\mathrm{II}} - n^{\mathrm{III}} + 20n^{\mathrm{IV}} + 20n^{\mathrm{V}} + 3\tfrac{1}{2}n^{\mathrm{VI}} - 8n^{\mathrm{VII}} - n^{\mathrm{VIII}} + 20n^{\mathrm{IX}} + 13\tfrac{1}{6}n^{\mathrm{X}} + 6\tfrac{5}{6}n^{\mathrm{XI}} - 10\tfrac{1}{2}n^{\mathrm{XIII}} + 5n^{\mathrm{XV}}$$

$$\overline{\mathrm{fis}} = 5n^{\mathrm{I}} + 20n^{\mathrm{IV}} + 20n^{\mathrm{V}} + 4n^{\mathrm{VI}} - 7n^{\mathrm{VII}} + 20n^{\mathrm{IX}} + 12\tfrac{2}{3}n^{\mathrm{X}} + 7\tfrac{1}{3}n^{\mathrm{XI}} - 10n^{\mathrm{XIII}} + 5n^{\mathrm{XV}}$$

$$\overline{\mathrm{g}} = 4n^{\mathrm{I}} + n^{\mathrm{II}} + 2n^{\mathrm{III}} + 19n^{\mathrm{IV}} + 20n^{\mathrm{V}} + 3n^{\mathrm{VI}} - 4n^{\mathrm{VII}} + 2n^{\mathrm{VIII}} + 20n^{\mathrm{IX}} + 9\tfrac{2}{3}n^{\mathrm{X}} + 9\tfrac{1}{3}n^{\mathrm{XI}} - 9n^{\mathrm{XIII}} + 6n^{\mathrm{XV}}$$

$$\overline{\mathrm{gis}} = 6n^{\mathrm{I}} - 2n^{\mathrm{II}} - 2n^{\mathrm{III}} + 25n^{\mathrm{IV}} + 24n^{\mathrm{V}} + 4\tfrac{1}{2}n^{\mathrm{VI}} - 11n^{\mathrm{VII}} - 2n^{\mathrm{VIII}} + 25n^{\mathrm{IX}} + 17\tfrac{1}{2}n^{\mathrm{X}} + 7\tfrac{1}{2}n^{\mathrm{XI}} - 13\tfrac{1}{2}n^{\mathrm{XIII}} + 6n^{\mathrm{XV}}$$

$$\overline{\mathrm{a}} = 3n^{\mathrm{I}} + 12n^{\mathrm{IV}} + 12n^{\mathrm{V}} + 2n^{\mathrm{VI}} - 4n^{\mathrm{VII}} + 12n^{\mathrm{IX}} + 8n^{\mathrm{X}} + 4n^{\mathrm{IX}} - 6n^{\mathrm{XIII}} + 3n^{\mathrm{XV}}.$$

Am bequemsten berechnet man nur einen oder zwei Töne nach diesen Formeln, und bestimmt die übrigen Töne durch die zu Grunde liegenden Gleichungen.

Eine Ausführung dieser Bestimmung der Vibrationen der Töne mit den Gabeln des Hrn. Scheibler in der Weise, daſs die gewonnenen Resultate zur Vergleichung mit den früheren sorgfältigen Messungen hätten dienen können, wurde durch die jetzige Temperatur verhindert, indem alle früheren Versuche des Hrn. Sch. bei 10° bis 15° R. angestellt sind; sobald indeſs im Laufe des nächsten Jahres die Temperatur einer solchen Arbeit günstig ist, werden wir das Nöthige mittheilen, sowohl in Beziehung auf die Töne eines Gabelapparates, als auf die einer Orgel, für welche letztere besonders in die mittlere Octave die eben angegebene Methode sich vorzüglich zu eignen scheint.

Hinsichtlich der practischen Ausführung der Arbeiten des Hrn. Scheibler mehrerer interessanter Beobachtungen desselben, z. B. des Einflusses der Wärme auf die

Höhe des Tons, und namentlich eines von ihm aufgefundenen Verfahrens zur genauen Stimmung der Orgel, verweise ich auf eine so eben bei Bädeker in Essen herausgekommene Schrift: Der Tonmesser von H. Scheibler.

Crefeld, den 28. Dec. 1833.

Zusatz des Herausgebers.

Urheber und Verfasser der eben geschlossenen Abhandlung wollen es nicht als Verkennung ihrer rühmlichen Bestrebungen, sondern als ein Zeichen meines Interesses für den von ihnen behandelten Gegenstand ansehen, wenn ich hier aphoristisch einige Bemerkungen hinzufüge, welche sich mir theils bei Lesung ihrer schätzbaren Arbeit, theils schon früher bei Gelegenheit der Aufnahme des Aufsatzes von Hrn. Professor Hällström [1]) aufgedrängt haben.

Zunächst kann ich nicht umhin zu bemerken, dafs die, S. 352 u. ff., entwickelte Theorie von der Entstehung der Stöfse oder Combinationstöne aus zwei gleichzeitig angestimmten Tönen keineswegs für neu gehalten werden darf, indem sie bereits i. J. 1800 ganz in derselben Weise, ja zum Theil noch bestimmter als in vorstehender Abhandlung, von Thomas Young, dem Entdecker des Interferenzprincips, aufgestellt worden ist. Der Abschnitt über die Coalescenz der Töne, in der Abhandlung über Schall und Licht (*Philosophical Transactions f.* 1800, und daraus in Gilbert's Annalen, Bd. XXII S. 348), so wie der später, im J. 1803, geschriebene Aufsatz über die Wellenstäbchen, eine mechanische Vorrichtung zur Versinnlichung der Combination der Wellen (Gilbert's Annal. Bd. XXI S. 293) wird die Richtigkeit dieser Aussage bezeugen.

1) Annalen, Bd. XXIV S. 438.

Dagegen bleibt den HH. Scheibler und Röber das Verdienst, die so lang verkannte und unbeachtete Young'sche Theorie zuerst wieder öffentlich zur Sprache gebracht zu haben; nur wäre zu wünschen gewesen, dafs sie die Anwendbarkeit derselben auf die theils schon bekannten, theils von ihnen neu beobachteten, verwickelteren Fälle strenger dargethan hätten als es, meiner Meinung nach, geschehen ist. Ich will dieses Urtheil durch einige Beispiele belegen.

Jener Young'schen Theorie gemäfs ist eigentlich von ihnen nur das erklärt, was sie Stöfse und Combinationstöne erster Ordnung, nennen, d. h. die Resultate der unmittelbaren Einwirkung zweier Züge ungleich langer Wellen; aber selbst hiebei fehlt, wie sie selbst freilich bemerken, der allgemeine Beweis des Satzes, dafs die Zahl der Stöfse gleich sey dem Unterschied in der Zahl der Wellen beider erzeugenden Töne. Ungern vermifst man ferner die theoretische Rechtfertigung der von ihnen gemachten Beobachtung, dafs jeder Ton mit einem ihm nahe liegenden Tone und mit dessen tiefer Octave eine gleiche Anzahl von Stöfsen gebe; und eben so mufs man bedauern, dafs die Frage ganz unberührt gelassen ist, weshalb man neben einem Combinationstone erster wie jeder Ordnung auch noch, und zwar stärker als ihn, die erzeugenden Töne hört, eine Frage, die doch schon Young zu beantworten gesucht hat.

Dank verdienen unstreitig die HH. S. und R. dafür, dafs sie ein Paar Irrthümer in Hrn. Hällström's Abhandlung aufgedeckt haben (siehe S. 350 dieses Bandes). Indefs mufs ich dabei bemerken, dafs der Satz, die Zahl der Stöfse sey gleich dem Unterschiede in der Zahl der Oscillationen beider angestimmten Töne, nur dann unrichtig ist, wenn man ihn in dem von Hrn. Hällström und andern Physikern aufgefafsten Sinne nimmt. Versteht man, wie es schon Newton und Thomas Young thaten, unter Einer Oscillation einen vollständigen Hin-

und Hergang des schwingenden Theilchens, oder das, was man für gewöhnlich eine Doppelschwingung nennt, so ist der Satz vollkommen richtig, und es verschwindet damit auch der specifische Unterschied, den unsere Verfasser S. 360 ihrer Abhandlung zwischen den Stöfsen und Combinationstönen aufgestellt haben. Wenn man die Oscillationen bloſs für sich betrachtet, ist es ziemlich gleichgültig, was man unter Einer Oscillation versteht; betrachtet man sie aber in Bezug auf die durch sie erregten Wellen, so ist es ohne Widerrede zweckmäſsiger und richtiger dasjenige Eine Oscillation zu nennen, was man bisher Doppelschwingung nannte. Aus einer jeden solchen Oscillation entspringt dann Eine Undulation oder Welle, während nach der für jetzt noch gewöhnlichen Bezeichnung aus jeder Oscillation nur eine halbe Welle entspringen würde, falls man nicht die widernatürliche Terminologie einführen wollte, diese halbe Welle eine ganze zu nennen. In der Optik ist es, seit Fresnel, beständig Gebrauch einen Hin- und Hergang nur für Eine Oscillation zu nehmen; sehr zu wünschen wäre es, daſs die Akustiker sich ebenfalls allgemein zu dieser einfacheren Bezeichnung bequemen wollten.

Für am wenigsten befriedigend halte ich die Erklärung, welche die HH. S. und R. von den Stöfsen und Combinationstönen höherer Ordnungen gegeben haben. Das Verfahren, dessen sie sich hier bedienen, durch Combination der Combinationstöne erster Ordnung theils unter sich, theils mit den erzeugenden Tönen, oder gar durch Combination der Combinationstöne zweiter Ordnung mit einander, mit den Combinationstönen erster Ordnung und mit den erzeugenden Tönen, die beobachteten Stöfse herzuleiten, scheint mir sich ganz von der ursprünglichen Theorie zu entfernen und sehr willkührlich zu seyn, da dabei andere mögliche Combinationen übergangen werden, ohne daſs man den Grund dazu erfährt. Wenn z. B. die Stöfse, welche bei gleichzeitiger Anstimmung dreier Töne *a*, *b*, *c*

erfolgen, aus der Combination der Combinationstöne *ab* und *bc* hergeleitet werden, so mufs man nothwendig fragen: Geben denn die Combinationstöne *ab* und *ac* oder die *bc* und *ac* keine Stöfse oder dieselben wie die Töne *ab* und *bc*? Die etwaige Uebereinstimmung der ersteren Combination mit den Resultaten der Erfahrung kann nicht als Rechtfertigung des Verfahrens angesehen werden, so lange nicht die Nothwendigkeit der Vernachlässigung der übrigen Combinationen dargethan ist. Wie sind überhaupt unter den möglichen Combinationen die richtigen aufzufinden? Ohne eine directe Anweisung dazu wird man ja aufser Stande seyn, die Zahl der aus mehr als zwei Tönen entspringenden Stöfse im Voraus mit Gewifsheit zu bestimmen, und doch ist diefs eine Anforderung, welche man an eine richtige Theorie zu machen berechtigt ist. Den von Hrn. S. und R. befolgten Grundsätzen gemäfs würde man für den Fall, dafs drei Töne *a*, *b*, *c* angestimmt werden, eigentlich immer fort drei Töne behalten, indem sich *a* mit *b*, *b* mit *c*, und *a* mit *c* combinirte, daraus drei Combinationstöne a', b', c' entsprängen, aus diesen wiederum drei andere a'', b'', c'' und so in's Unbestimmte fort, wenn nicht einige darunter identisch werden. Vier angestimmte Töne gäben 6 Combinationstöne erster Ordnung, 15 zweiter Ordnung, 105 dritter u. s. w.

Die eben angedeuteten Bemerkungen finden namentlich ihre Anwendung bei der Tafel S. 504. Vergebens sucht man dort noch einen Grund, warum z. B. bei der Quinte sich nur der Ton $2m+a$ und nicht auch der Ton $2m+b$ mit dem Combinationston $m+b-a$ verbinden soll. Auch gerathen die Verfasser hier mit ihrer eigenen Theorie in Widerspruch, da sie offenbar annehmen, dafs Töne, die in einem reinen musikalischen Verhältnisse stehen, wie z. B. die Töne der Quinte $3m$ und $2m$, oder die der Quarte $4m$ und $3m$, keine Stöfse oder Combinationstöne geben. Die Interferenz der Wellen,

wie sie für einen speciellen Fall so genügend auf S. 352 entwickelt wurde, hat mit den musikalischen Verhältnissen nichts zu schaffen; wenn wirklich die Töne der reinen Quinte, Quarte u. s. w. nicht interferirten, so wäre die Young'sche Theorie falsch, und es müfste dann auch für die Entstehung der Stöfse und Combinationstöne eine andere als die bestehende Erklärung aufgesucht werden.

Bei dieser Gelegenheit mufs ich noch eines Umstandes gedenken, der von den HH. S. und R. nicht berührt wird. Sie sowohl, wie früher Hällström, lassen Combinationstöne einer höheren, z. B. der zweiten Ordnung, entspringen aus der Interferenz einer Combination erster Ordnung mit einem der erzeugenden Töne. Diese Annahme hat aber offenbar nur in dem Falle Sinn, dafs es nicht dieselben Schallstrahlen dieses erzeugenden Tones sind, welche zur Bildung des ersten und des zweiten Combinationstones beitragen. Der erste Combinationston entsteht nach Young aus denjenigen Wellen der beiden erzeugenden Töne, die in gleicher Richtung fortgehen; der zweite Combinationston würde also aus dem ersten Combinationston und aus reflectirten Wellen eines der beiden erzeugenden Töne entspringen müssen. Es ist meiner Meinung nach nöthig, entweder diesen Satz durch Versuche zu bestätigen, weil sonst die obige Annahme widersinnig wird, oder zu zeigen, dafs diese Annahme zur Erklärung der Stöfse, und namentlich zur Erklärung des gleichzeitigen Auftretens zweier Combinationstöne (zu welcher sie namentlich Hällström angewandt hat) überflüssig sey.

Alle diese und noch einige Einwürfe, die ich hier, um nicht zu weitläufig zu werden, übergehe, würden meiner Meinung nach gehoben werden, wenn Jemand, wie ich schon vor zwei Jahren brieflich gegen Hrn. Professor Hällström bemerkte, es unternähme, das Problem der Interferenz ungleich langer Wellen, welches eben das Problem der Stöfse und Combinationstöne ist, in allge-

meiner Weise analytisch zu behandeln. Den Weg dazu ist heut zu Tage nicht schwer anzugeben. Bezeichnet man mit Y den Abstand eines von mehren in gleicher Richtung fortschreitenden Wellenzügen afficirten Lufttheilchens von seiner Gleichgewichtslage, zur Zeit t, mit τ, τ', τ''... die Dauer einer ganzen Oscillation (d. h. einer sogenannten Doppelschwingung) in den einzelnen Wellenzügen, so wie mit a, a', a''... die Maxima der Ablenkung, welche das Lufttheilchen in den einzelnen Wellenzügen erfahren würde, und zwar zum ersten Mal im positiven Sinne, wenn t respective die Werthe c, c', c'' erlangt; so handelt es sich blofs darum, in der Gleichung:

$$Y = a \cos 2\pi \frac{t-c}{\tau} + a' \cos 2\pi \frac{t-c'}{\tau'} + a'' \cos 2\pi \frac{t-c''}{\tau''} + \ldots$$

die Maxima von Y zu bestimmen. Die Perioden des Zu- und Abnehmens dieser Maxima oder vielmehr ihre Differenzen, welche die Schwingungsbahnen eines Lufttheilchens vorstellen, bedingen die Stöfse, deren Anzahl, demnach, wie es scheint, immer eben so grofs ist als die Anzahl der gröfsten Amplituden oder der gröfsten Maxima.

Die allgemeine Lösung dieses Problems ist mit grofsen, wenn nicht gar mit unübersteiglichen Schwierigkeiten verknüpft; indefs ist es sehr leicht dasselbe für jeden einzelnen Fall durch Probiren zu lösen. Eine solche Probe, für drei Töne ausgeführt, würde zeigen, ob man genöthigt sey, zu den von Hrn. R. und S. gemachten Annahmen seine Zuflucht zu nehmen, und zunächst, ob die erzeugenden Töne mehr als einmal, d. h. gleichzeitig durch directe und reflectirte Schallstrahlen zur Bildung der Stöfse und mehrfachen Combinationstöne beitragen.

Ich mufs die Ausführung dieser und ähnlicher Andeutungen Denen überlassen, welche ihre Mufse ungestört dem vorliegenden Gegenstande widmen können, und will hier nur zum Schlusse dieser flüchtigen Bemerkun-

gen als Beispiel den Fall anführen, dafs man bestimmen wolle die Resultante zweier in Einer Richtung fortschreitender Züge gleich starker Wellen, deren Längen sich genau wie 8:5 verhalten, und deren positive Maxima zur Anfangszeit genau zusammenfallen.

Setzt man die Intensität, d. h. die halbe Amplitude der Oscillationen in den Wellen jeden Zugs $=1000$, ferner die Dauer von 8 Wellen des ersten oder von 5 Wellen des zweiten Zuges $=360$, und drückt demgemäfs die Zeit t in 360-Theilen aus, so hat man für die Ablenkungen eines Lufttheilchens in dem einen Wellenzuge: $y'=1000 \cos 8t$, für die in dem andern: $y''=1000 \cos 5t$, und folglich für die Ablenkungen desselben Lufttheilchens in dem resultirenden Wellensysteme:

$$Y=y'+y''=1000(\cos 8t+\cos 5t).$$

Beschränkt man sich darauf bei Y nur ganze 360-Theile für t zu nehmen, so sind die positiven und negativen Maxima in den beiden componirenden und in dem resultirenden Wellensysteme folgende:

t.	*y'*.	*t*.	*Y*.	*t*.	*y''*.
0	+1000	0	+2000	0	+1000
22½	−1000	26	−1526	36	−1000
45	+1000	49	+ 425	72	+1000
67½	−1000	65	− 121	108	−1000
90	+1000	86	+1190	144	+1000
112½	−1000	111	−1944	180	−1000
135	+1000	137	+1780	216	+1000
157½	−1000	162	− 809	252	−1000
180	+1000	180	0	288	+1000
202½	−1000	198	− 809	324	−1000
225	+1000	223	+1780	360	+1000
247½	−1000	249	−1944		
270	+1000	274	+1190		
292½	−1000	295	− 121		
315	+1000	311	+ 425		
337½	−1000	334	−1526		
360	+1000	360	+2000		

Während also die Amplitude der Oscillationen in beiden componirenden Wellensystemen beständig =2000 ist, erhält sie in dem resultirenden Wellensysteme der Reihe nach folgende Werthe:

3526		
1951	2589	3134
546	809	1311
1311	809	546
3134	2589	1951
3724	3724	3526

woraus zu ersehen, daſs drei, d. h. 8—5 Schläge entstehen, oder, wenn sie schnell genug auf einander folgen, d. h. das Intervall 360 klein genug ist, ein ihnen entsprechender Combinationston gehört werden muſs.

Gleichwie die Amplitude der Oscillationen ist auch die Dauer derselben, d. h. Länge der Wellen, in dem resultirenden Systeme periodischen Veränderungen unterworfen. Im gegenwärtigen Beispiele hat die halbe Wellenlänge respective folgende Werthe:

26 ; 13 : 16 ; 21 ; 25 ; 26 ; 25 ; 18
18 ; 25 ; 26 ; 25 ; 21 ; 16 ; 13 ; 26

während die Hälfte der Welle y' immer $22\frac{1}{2}$ und die Hälfte der Welle y'' immer 36 beträgt.

Wollte man, auf ähnliche Weise wie man Combinationstöne erster Ordnung mit einem der erzeugenden Töne combinirt hat, das Wellensystem Y mit dem y'' zu einem neuen Systeme Y' zusammensetzen, so würde man die Gleichung:

$$Y' = 1000(\cos 8x + \cos 5x) + 1000 \cos 5x$$

d. h. die Gleichung:

$$Y' = 1000(\cos 8x + 2 \cos 5x)$$

zu lösen haben, woraus man sogleich ersicht, daſs eine solche Combination darauf hinausläuft, das System $1000 \cos 8x$ mit dem Doppelten des Systems $1000 \cos 5x$ zu verbinden [1]). Der durch Y' repräsentirte Combina-

1) Die Herleitung der Stöſse von z. B. der unreinen Quinte, wie

tionston zweiter Ordnung ist also der Combinationston erster Ordnung von y' und dem um's 4fache verstärkten Ton y'' [1]). Daraus erhellt zugleich, welchen Einfluſs die relative Stärke der angestimmten Töne auf die Stöſse und Combinationstöne ausübt [2]).

Die Maxima von Y', in ganzen 360-Theilen angegeben, sind folgende:

t.	Y'.	t.	Y'.	t.	Y'.
0	+3000				
29	−2254	169	−1113	250	−2910
82	+1725	180	−1000	278	+1725
110	−2910	191	−1113	331	−2254
139	+2660	221	+2660	360	+3000

die Amplitude hat der Reihe nach die Werthe:

5254 ; 3979 ; 4635 ; 5570 ; 3773 ; 113
113 ; 3773 ; 5570 ; 4635 ; 3979 ; 5254

und die halbe Oscillationsdauer beträgt successiv:

29 ; 53 ; 28 ; 29 ; 30 ; 11
11 ; 30 ; 29 ; 28 ; 53 ; 29.

Die vorstehenden Tafeln und ähnliche, die man sich für andere willkührlich gewählte Fälle mit ein wenig Geduld leicht wird berechnen können, bieten ein weites Feld zu Betrachtungen mancherlei Art dar. Ich enthalte mich indeſs jeder fernerweitigen Erörterung, da diese doch ohne Anstellung zweckmäſsiger Versuche, besonders mit Orgelpfeifen, zu keinem bedeutenden Resultat für die nähere Begründung der Young'schen Theorie von den Combinationstönen führen können.

P.

sie S. 504 gegeben, reducirt sich analog auf die Summirung von $2\cos(3m+b)t+3\cos(2m+a)t$.

1) Da sich die Tonstärke wie das Quadrat der Amplitude verhält.

2) Auch die Lage des Ohrs gegen die Tonquellen (von welcher mit die Gröſsen c, c', c''.. (S. 525) abhängen) hat bedeutenden Einfluſs.

1834. ANNALEN №. 34.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXII.

XLVIII. *Experimental-Untersuchungen über Elektro-Magnetismus und Magneto-Elektricität; von W. Ritchie.*

(Uebersandt vom Hrn. Verfasser in einem besonderen Abzuge aus den *Philosoph. Transact. f.* 1833, *pt. II.*)

I. Ueber Elektricitätsleitung.

Nach den Versuchen der Professoren Cumming und Barlow verändert sich die Leitungskraft eines Drahts für voltasche Elektricität direct wie dessen Durchmesser und umgekehrt wie die Quadratwurzel aus der Länge desselben. Meine eigenen früheren Versuche über diesen Gegenstand, mit all den Leitern, die ich damals prüfte, führten zu demselben Resultat. Nach den Versuchen von Hrn. Becquerel verhält sich die Leitungskraft geradezu wie das Quadrat des Durchmessers oder wie der Flächeninhalt des Querschnitts und umgekehrt wie die Länge. Durch eine ausgedehnte Reihe von Versuchen ist Herr Pouillet zu dem Schlufs gelangt, dafs die Leitungskraft proportional sey direct dem Querschnitt des Drahts und umgekehrt der Länge, vergröfsert um eine beständige Gröfse. Solche widersprechende Resultate bei Aufstellung eines Grundgesetzes für den Elektromagnetismus erfordern offenbar eine sorgfältigere Untersuchung als demselben bisher gewidmet worden ist. Bevor wir jedoch die Richtigkeit der Schlüsse zugeben, müssen wir die Genauigkeit des angewandten Galvanometers und die verschiedenen Gebrauchsweisen desselben näher untersuchen. Das von den HH. Cumming, Barlow und Pouillet angewandte Verfahren bestand darin, die Ablenkungen einer über den Leitungsdraht gestellten Kompafsnadel zu beobachten, und in der Annahme, dafs die Tangenten

der Ablenkung den ablenkenden Kräften proportional seyen, diese zu berechnen. Wenn der Leiter unendlich lang und der Draht sehr dünn ist, wenn die Nadel sich ihm sehr nahe befindet und die Ablenkungsbogen klein sind, werden die Resultate nicht sehr von der Wahrheit abweichen. Diese Bedingungen nähern sich den Voraussetzungen, aus denen das mathematische Gesetz hergeleitet ist. Allein wenn der unter die Nadel gestellte Draht kurz ist, er einen beträchtlichen Durchmesser hat, und die Ablenkungsbogen auf sechszig, siebenzig und achtzig Grad steigen, so wird man die auf diese Weise berechneten Resultate sehr weit von der Wahrheit abweichend finden. Bildet der Draht, wie bei dem gewöhnlichen Galvanometer, ein kurzes rechtwinkliges Gewinde, so können aus seinen Angaben keine numerischen Resultate gezogen werden; denn alle in den mathematischen Untersuchungen vorausgesetzten Bedingungen sind hier gänzlich unerfüllt. Ein einziger Versuch wird die Wahrheit dieser Behauptung darthun.

Nachdem ich vier Kupferdrähte von etwa vier Zoll Länge, einander parallel, auf einem getheilten Kreise befestigt hatte, löthete ich die Enden an die von vier anderen, etwa zehn Fufs langen Drähten, und verband die letzteren mit einer einfachen Batterie von zwei parallelen Platten von Kupfer und Zink, jede von vier Zoll im Quadrat. Diese Kette wurde in verdünnte Säure getaucht und die Ablenkung beobachtet. Eine einfache Kette aus zwei parallelen Platten, jede von einem Quadratzoll, besafs an jeder dieser Platten einen einfachen eben so dicken Kupferdraht angelöthet, der mit den Enden der vier kurzen Kupferdrähte verbunden war; diese Kette wurde in dieselbe Säure getaucht und die Ablenkung beobachtet. Die Tangenten dieser Ablenkungen, gerechnet von der Mitte der Drähte, standen sehr nahe in dem Verhältnisse von eins zu zwei, wogegen die Elektricitätsmengen sich nahe wie eins zu vier verhielten. Als

mein Torsionsgalvanometer (welches auf keinen Voraussetzungen beruht) angewandt ward, ergaben sich die Torsionsgrade nahe wie eins zu vier.

Da die Tangenten der Ablenkungen uns kein genaues Maafs der ablenkenden Kräfte liefern, so ist klar, dafs jedes nach dieser Methode bestimmte Gesetz fehlerhaft seyn mufs. Die von Hrn. Becquerel angewandte Methode zur Bestimmung des Gesetzes der Leitung war folgende. Zwei Drähte von ungleichem Durchmesser brachte er parallel neben einander, leitete Elektricität in entgegengesetzter Richtung durch sie hin, und verkürzte nun den einen Draht so weit, bis die Nadel nicht mehr abgelenkt ward, sondern den Drähten parallel lag. Statt des dicken Drahts, dessen Querschnitt doppelt so grofs als der des andern war, wandte er drei Drähte von gleichem Durchmesser an, und fand alsdann, dafs zwei, welche gleiche Länge hatten und Elektricität in gleicher Richtung fortleiteten, die Wirkung des einen dritten Drahts aufhoben, welcher die halbe Länge besafs und Elektricität in entgegengesetzter Richtung leitete. Hieraus schlofs er, dafs die Leitungsfähigkeit sich direct wie die Gröfse des Querschnitts und umgekehrt wie die Länge des Drahts verhalte. Es ist einigermafsen merkwürdig, dafs das Irrige dieses Schlusses niemals bemerkt oder wenigstens ausgesprochen worden ist. Er hätte eben so gut schliefsen können, dafs die Leitungsfähigkeit sich verhalte direct wie die Quadratwurzel aus der Gröfse des Querschnitts und umgekehrt wie die Quadratwurzel aus der Länge, oder allgemein, direct wie die *n*te Wurzel aus der Gröfse des Querschnitts und umgekehrt wie die *n*te Wurzel aus der Länge. Die Sache ist: Hr. Becquerel hat die Werthe zweier Unbekannten aus Einer Gleichung ableiten wollen.

Nachdem ich gezeigt, dafs die von mir geprüften Gesetze der Leitung hergeleitet wurden entweder mittelst

unrichtiger Verfahrungsweisen oder falscher Schlüsse, oder durch Anwendung nach fehlerhaften Grundsätzen construirter Galvanometer, ist einleuchtend, dafs diese Gesetze gleichfalls unrichtig seyn müssen.

Untersuchen wir das Gesetz, wenn ein solches vorhanden ist, zwischen der Leitungskraft und der Länge der Drähte bei gleichbleibendem Durchmesser derselben. Wenn zwei Drähte von gleichem Durchmesser, aber ungleicher Länge (so z. B. dafs der eine viermal so lang ist als der andere) verbunden werden mit einer einfachen Kette aus gleich grofsen und in verdünnte Säure von gleicher Stärke getauchten Zink- und Kupferplatten, so findet man mittelst meines Torsionsgalvanometers, dafs der kurze Draht eine doppelt so grofse Ablenkungskraft als der lange besitzt. Nach diesem Versuche scheint die Leitungsfähigkeit sich umgekehrt zu verhalten wie die Quadratwurzel aus der Länge. Erhöht man die Stärke der Säure, so verändert sich das Verhältnifs der ablenkenden Kräfte; der lange Draht besitzt nun mehr als die halbe Ablenkungskraft des kürzeren. Verringert man dagegen die Stärke der Säure oder die Gröfse der Batterie, so wird das Verhältnifs der Ablenkungskräfte zu Gunsten des kürzeren Drahts vermindert. Ferner, wenn man den Durchmesser der Drähte ändert, die Länge derselben aber ungeändert läfst, so wird das Verhältnifs der Ablenkungskräfte auch mit der Gröfse und Stärke der angewandten Batterie variiren. Diefs läfst sich in der That ohne einen Versuch voraussehen. Die Leitungsfähigkeit mufs eine Function seyn von allen zum Versuche beitragenden Gröfsen. Diese Gröfsen sind offenbar: der Durchmesser und die Länge des Drahts, die Gröfse der Batterie und die Stärke der Säure. Man darf sich daher nicht wundern, dafs die Bemühungen Derjenigen, welche das Gesetz der Leitung auszumitteln suchten, fehlgeschlagen sind, da Alle ein Paar bei dieser Untersuchung wesentlich in Betracht

kommender Gröſsen, nämlich die Gröſse und Stärke der Batterie, übersehen haben.

Diese Entwicklungen stehen in vollkommener Uebereinstimmung mit den Ansichten über Leitung, welche ich bereits in den Verhandlungen der Königl. Gesellschaft bekannt gemacht habe. Setzen wir voraus, daſs keine Fortführung der Elektricität längs dem Drahte stattfinde, sondern daſs alle Erscheinungen der Ablenkung u. s. w. hervorgehen aus einer bestimmten Anordnung des wesentlich zum Drahte selbst gehörigen elektrischen Fluidums. Setzen wir ferner voraus, daſs ein Querschnitt des Drahts hundert Theilchen Elektricität enthalte, und daſs die Batterie im Stande sey ein Viertel derselben oder fünf und zwanzig Theilchen zu ordnen, so bleiben bei einer Verstärkung der Kraft nur fünf und siebenzig zu ordnen übrig. Nehmen wir nun an, wir hätten einen anderen Draht, dessen Querschnitt nur fünf und zwanzig Atome enthielte, so ist klar, daſs diese Batterie im Stande seyn wird, mehr als ein Viertel dieser Anzahl zu ordnen, so daſs das Verhältniſs dieser Leitungsfähigkeiten nicht das von eins zu vier seyn wird, sondern, bei wirklicher Anstellung eines Versuchs, ein ganz anderes. Vergröſsern wir die Batterie, verdoppeln wir z. B. die Gröſse der Platten, so ist klar, daſs wir die Ablenkungskraft dadurch nicht verdoppeln werden. Denn von hundert Theilchen sind nur fünf und siebenzig zurückgeblieben, von denen nur ein Theil durch den hinzugekommenen Theil der Batterie geordnet werden kann. Folglich wächst die Ablenkungskraft sehr langsam mit der vermehrten Gröſse oder Stärke der Säure.

Es läſst sich einer der Leitdrähte als so dünn denken, daſs die Batterie fast seine gesammte Elektricität anordnet, und in diesem Fall wird eine Vergröſserung der Batterie schwerlich eine Verstärkung der Ablenkungskraft in dem Leiter erzeugen. Sind diese Ansichten rich-

tig, so wird es offenbar vergeblich seyn, für die Leitung ein einfaches, nur die Länge und den Durchmesser der Drähte einschliefsendes Gesetz aufsuchen zu wollen [1]).

II. Ueber gewisse besondere Eigenschaften der Elektromagnete.

Wiewohl die erstaunenswürdige Tragkraft der Elektromagnete hinreichend bekannt ist, so scheinen doch keine Versuche gemacht zu seyn, das etwa zwischen dieser Kraft und der Länge des magnetischen Bogens bestehende Gesetz zu erforschen. Zu diesem Gegenstand, der mir untersuchenswerth erschien, verschaffte ich mir zwei Hufeisen *A* und *B* von weichem Eisen (Taf. III Fig. 10) mit einem kurzen Anker *L*, und wickelte um jedes dieselbe Menge übersponnenen Drahts, wodurch ich dann offenbar eine gleiche Vertheilungskraft hatte, wenn die Enden mit den Polen derselben Batterie verbunden wurden. Der Anker wurde an den kurzen Arm eines Hebels von leichtem Holz gehängt und auf die Pole des Magneten herabgebracht, wo dann die Kraft, durch welche der Anker gehalten wurde, leicht mittelst eines an dem längeren Arm verschiebbaren Gewichtes bestimmt werden konnte. Die Magnete *A*, *B* und der Anker *L* waren aus derselben Stange verfertigt; der vollständige Metallbogen betrug bei *A* einen, und bei *B* vier Fufs. Als diese Magnete nach einander unter den Anker gestellt, und mit den Polen einer und derselben Batterie verbunden wurden, war die Anziehung des kürzeren sehr nahe doppelt so grofs als die des längeren. Diefs Resultat schien zu dem Schlufs zu führen, dafs die Tragkräfte sich umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus der Länge,

1) Dafs die Leitung der Elektricität von deren Intensität und Quantität, so wie von der Temperatur des Drahts u. s. w. abhänge, ist indefs keine neue Erfahrung, sondern bereits von H. Davy, wenngleich auf anderem Wege, gefunden. Siehe Ann. Bd. VIII S. 354 Anmerkung, und Bd. XII S. 279 Anmerkung, auch Bd. XV S. 91.

was in einem merkwürdigen Grade mit der magnetischen Vertheilung durch voltasche Leitung übereinzustimmen schien. Nachdem ich indefs das Irrige des allgemein angenommenen Leitungsgesetzes entdeckt hatte, begann ich zu argwöhnen, dafs auch zwischen der Tragkraft und der Länge kein solch einfaches Gesetz vorhanden sey.

Ich wandte daher eine kräftigere Batterie an, und sogleich veränderte sich jenes einfache Verhältnifs zu Gunsten des längeren Magneten, indem dieser jetzt den Anker mit mehr denn halb so grofser Kraft als der kleinere anzog. Durch Verminderung der Kraft der Batterie wuchs das Verhältnifs zum Vortheil des kürzeren Magneten. Der Grund dieses veränderlichen Gesetzes ist klar. Ist die Batterie sehr stark, so wird sie nahe im Stande seyn, alle Elektricitätstheilchen des weichen Eisens zu ordnen und dadurch dem kürzeren Magneten nahe die gröfste Kraft verleihen. Jede Vergröfserung der Batterie wird daher beim kurzen Magneten nur eine sehr geringe Verstärkung der Kraft hervorbringen, während der lange, der nur halb so viel Kraft, als er anzunehmen fähig ist, besitzt, bei jedem Anwuchs in der Gröfse oder Stärke der Batterie eine beträchtliche Verstärkung seiner Kraft erfährt.

Da ein langer Magnet eine grofse Masse Draht zu seiner Bedeckung erfordert und die Leitungsfähigkeit rasch mit der Länge abnimmt, so ist klar, dafs der Anwuchs der Tragkraft, welchen wir durch Vermehrung der Länge des Magneten gewinnen, sehr langsam steigt, und dafs wir bald eine Gränze erreichen, über welche hinaus die Kraft sich nicht mehr verstärken läfst. Die Wahrheit dieser Bemerkung wird aus folgendem Versuche in die Augen springen.

Nachdem ich mit grofser Mühe nach der amerikanischen Methode einen Elektro-Magneten verfertigt hatte, fand ich, dafs er etwa hundert und vierzig Pfund trug. Ich wickelte dann etwa zwölf Fufs Kupferstreifen (*ribbon*)

um die Mitte des Ankers, der ungefähr ein halbes Pfund wog, und verband die Enden des Gewindes mit derselben Batterie, wobei der Elektromagnet nun als Anker diente. Zu meinem Erstaunen fand ich, dafs der Anker ein stärkerer Magnet war als der, dessen Verfertigung mir so viel Mühe gemacht hatte. Um einen kräftigen Elektromagneten zu verfertigen, ist also weiter nichts nöthig als einen Kupferstreif (*copper ribbon*) um einen kurzen Stab von weichem Eisen zu wickeln, (jedoch mit Zwischenlegung eines Bandes, damit die Metalle sich nicht unmittelbar berühren) und einen kurzen Hufeisen-Anker anzuwenden.

Bei Verfertigung eines Elektromagneten ist besonders erforderlich, auf die Beschaffenheit des Eisens zu achten. Ich habe Versuche mit verschiedenen Eisensorten angestellt, von dem besten bis zu dem schlechtesten englischen Eisen, und dabei beobachtet, dafs das schlechteste Eisen, welches ich mir verschaffen konnte, am besten zur Verfertigung eines Elektromagneten geeignet ist. Wenn man ein Stück feines Eisen durchbricht, so erscheint es faserig wie ein Stück Holz. Wenn man dagegen das schlechteste englische Eisen durchbricht, so erscheint es von krystallinischem Gefüge und ungemein porös, dem Gufseisen ähnlich. Diefs Gefüge scheint besonders geeignet für die Theilchen des elektrischen Fluidums, sich in der Weise, welche einen Magneten ausmacht, um die Krystalltheilchen zu ordnen.

Es ist leicht zu ermitteln, ob eine Eisenart zur Verfertigung eines Elektromagneten tauglich sey. Es ist dazu weiter nichts erforderlich, als daraus einen kleinen Anker zu schmieden und ihn mit einem gewöhnlichen Hufeisen-Magnet zu prüfen. Wird er stark von dem Magnet angezogen, so ist das Eisen zweckdienlich, wo nicht, so mufs es verworfen werden. Ich hatte mir zwei Anker machen lassen, einen von dem besten Eisen, das ich bekommen konnte, und den andern vom schlechtesten. Mit-

telst des ersten trug ein Hufeisen-Magnet nur vierzehn Pfund, mittelst des zweiten nicht weniger als sieben und zwanzig Pfund.

Diese Thatsachen befähigen uns, den stärksten elektrischen Zustand durch die Vertheilung von Magneten zu erhalten. Ein Anker von dem eben beschriebenen Eisen giebt einen gröfseren Funken als einer von gutem Eisen. Ein anderer beachtenswerther Umstand zur Erlangung grofser Funken besteht darin, einen kurzen Anker und einen Magnet mit nahe zusammenstehenden Polen anzuwenden. Wenn der Anker kurz ist, geschieht die Recomposition des elektrischen Fluidums, bei Rückkehr der Theilchen in ihren natürlichen Zustand, fast augenblicklich, und dadurch wird in dem den Anker umgebenden Gewinde für einen Moment ein stärkerer elektrischer Zustand hervorgerufen. Bezweckt man die Ablenkung der Magnetnadel, so ist es vortheilhaft, einen langen Anker anzuwenden.

Dafs die Wiederzusammensetzung des elektrischen Fluidums in einem langen Magnet langsamer als in einem kurzen geschieht, wird aus folgendem Versuch ersichtlich. Man nehme ein langes weiches Hufeisen und verwandle es in einen Elektromagnet. Man verwechsle die Pole der Batterie, und der Anker wird vermöge seines eigenen Gewichtes abfallen. Wenn man dagegen bei einem kurzen Magnet die Pole rasch vertauscht, wird der Anker nicht abfallen, oder wenn er ein wenig abfällt, wird er so rasch wieder angezogen, dafs er in seine frühere Lage zurückkommt.

Bei Wiederholung dieses Versuchs wurde ich durch eine sonderbare Eigenschaft der langen Elektromagnete überrascht, welche zuvor noch nicht beobachtet worden. Wenn die Drähte mit der Batterie verbunden, einige wenige Secunden daran gelassen und nun fortgenommen wurden, so behielt, nach Abziehung des Ankers, das weiche Eisen kaum einige magnetische Kraft. Wur-

den nun die Drähte wiederum mit der Batterie verbunden, so verwandelte es sich rasch wieder in einen Magnet von beträchtlicher Stärke. Da ich nach abermaliger Entfernung der Drähte die Magnetkraft fast wieder vernichtet fand, verband ich die Drähte umgekehrt mit den Polen der Batterie, und sah dabei zu meinem Erstaunen, dafs sie eine längere Zeit gebrauchten, das Eisen in einen Magnet zu verwandeln, der noch dazu eine weit geringere Kraft besafs.

Das niedlichste Resultat indefs, welches ich durch Umkehrung der Pole eines Elektromagneten erhalten habe, ist die schnelle Rotation eines solchen Magneten um seine Mitte. Die folgende kurze Beschreibung des ersten wirklich so construirten Magneten, wird hinreichend zeigen, wie man sich andere von gröfserer Kraft leicht verschaffen kann.

Es sey *AB*, Fig. 11 Taf. III, der Durchschnitt einer kreisrunden Scheibe von Holz, mit einer kreisrunden Rinne *aa*, die zur Aufnahme von Quecksilber bestimmt ist. Diese Rinne ist durch zwei dünne Holzwände in zwei Zellen getheilt, von denen jede durch einen Napf oder ein anderes zweckmäfsiges Mittel mit den Polen der Batterie verbunden ist. *NS* ist ein Stück weichen Eisens, das sich leicht um eine verticale Axe oder auf einer feinen Spitze drehen mufs, und um welches ein Kupferdraht gewickelt ist, dessen Enden in das Quecksilber der beiden Zellen der Rinne tauchen. Die Enden der Drähte sind so ajustirt, dafs sie die beiden Holzwände nicht berühren, indem sich die Oberfläche des Quecksilbers ein wenig über diese Wände erhebt. Wenn man nun einen Hufeisen-Magnet über dem temporären Magnet anbringt, und zwar so, dafs seine Pole, die einen beträchtlichen Abstand von einander haben müssen, gerade über den beiden Holzwänden der Rinne zu stehen kommen, so wird das weiche Eisen, welches durch die Batterie in einen Elektromagneten verwandelt ist, in eine

rasche Rotation versetzt werden; denn der Elektromagnet, der durch die Anziehung der Pole des genannten Magneten in Bewegung gesetzt ist, kehrt seine Pole um, im Moment da die Drähte über die beiden Wände springen. In diesem Moment geht die Anziehung in eine rasche Abstofsung über, und diese reicht hin, den Elektromagneten wieder bis zu dem Punkt zu führen, wo die Pole abermals vertauscht werden, und mithin Anziehung eintritt. Ein einfacher (gerader) Magnet, gehalten mit einem seiner Pole, gerade über dem Punkt, wo die Umkehrung der Pole des Elektromagneten stattfindet, ist vollkommen hinlänglich, die Rotation zu unterhalten. Durch eine geringe Abänderung des Apparats lassen sich auch Hufeisen-Magnete mit beträchtlicher Geschwindigkeit zur Rotation bringen. Ich habe einen Rotationsapparat dieser Art construirt, welcher so viel Kraft hat, dafs er mittelst einer Rolle mehre Unzen heben kann. Wenn der Apparat so gestellt wird, dafs die Umkehrung der Pole des Elektromagneten im magnetischen Meridian stattfinden mufs, so ist die Wirkung der Erde hinreichend, den Elektromagneten, ohne Hülfe anderer Magnete, zur Rotation zu bringen. Auf ähnliche Weise liefse sich auch eine Neigungsnadel in der Ebene des magnetischen Meridians zur Rotation bringen, wenn man die Einrichtung träfe, dafs sie in Richtung der Neigung ihre Pole umkehren müfste [1]).

III. Vorrichtung, durch magnetische Vertheilung einen fast continuirlichen Elektricitätsstrom zu erhalten.

Nachdem durch die glänzenden und sinnreichen Untersuchungen des Hrn. Faraday die Natur der magnetoelektrischen Vertheilung auseinadergesetzt, und durch die HH. Nobili und Antinori die Methode, aus einem ge-

1) Hinsichtlich früherer Erfahrungen über Elektromagnete vergleiche man Annal. Bd. XXXI S. 206. 208 und 367. Ann. Bd. XXIX S. 461. 464. 467. 468. 470, und Bd. XXIV S. 632. 634.

meinen Magneten einen elektrischen Funken zu erhalten, bekannt gemacht worden war, hielt ich mich für überzeugt, dafs man durch den Rotationsapparat, den ich jetzt beschreiben werde, einen *fast* continuirlichen Elektricitätsstrom erhalten könne. Der Apparat war schon vor neun Monaten theilweise fertig; allein die beschwerlichen Geschäfte meiner Professur liefsen mich ihn erst ganz vor Kurzem beendigen [1]). Die beste Form dieses Instruments für die verschiedenen Anwendungen, deren es fähig ist, ist folgende.

In Fig. 12 Taf. III ist *AB* ein Brett mit zwei Trägern *BC*, *AD*. Oben geht durch diese beiden Träger eine Axe mit zwei auf ihr befestigten Holzscheiben *ab*, *cd*, welche vier Cylinder von weichem Eisen halten, von denen zwei *bc*, *ad* in dem Durchschnitt des Instrumentes sichtbar sind. Diese Cylinder haben Kupferstreifen *rr'*, denen ähnlich, wie sie in meinem Apparat zum Verpuffen von Gasen mittelst des magneto-elektrischen Funkens angewandt sind [2]). Drähte, welche von den entsprechenden Enden dieser Streifen ausgehen, werden gegen eine wohl amalgamirte Kupferscheibe *ef* geprefst. Die andern Enden gehen durch die Axe, sind, wie es die Figur vorstellt, gebogen und gegen einen, beinahe die Form eines Quadranten besitzenden Kupferbogens *gh* geprefst. An diesen Bogen und an die Kupferscheibe

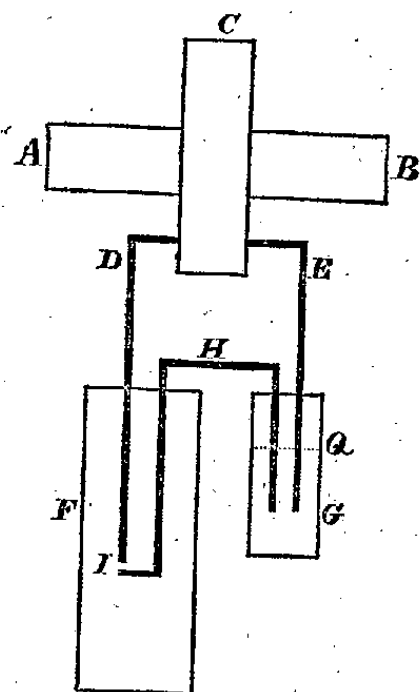
1) Hr. Ritchie überreichte der K. Gesellschaft in London diesen Aufsatz am 20. März 1833, würde demnach die Construction seines Apparats im Juli 1832 angefangen haben. Der ungemein zweckmäfsige und elegante Apparat des Hrn. Pixii (Annalen, Bd. XXVII S. 390), von dem sich seit längerer Zeit ein Exemplar hier in Berlin bei Hrn. Prof Magnus befindet, wurde der Pariser Academie erst im September 1832 durch Hrn. Hachette bekannt, scheint aber damals schon vollendet gewesen zu seyn. *P.*

2) Dieser Apparat ist einigermafsen dem in Fig. 10 Taf. III ähnlich: ein aufrechter Hufeisen-Magnet, von dem der Anker mittelst eines Hebels rasch abgehoben werden kann. Der Anker

sind Drähte gelöthet, welche in zwei Näpfe mit Quecksilber herabgehen. Ein Hufeisen-Magnet, gleichviel ob permanenter oder temporärer, wird senkrecht auf das Brett gestellt, und zwar so, dafs jeder Eisencylinder, beim Umdrehen der horizontalen Axe mittelst der Handhabe, dicht über den Polen dieses Magneten hinweggeht.

Dreht man nun die Axe rasch um, so wird jeder Cylinder während seines Vorübergangs neben den Polen des Magnets, ein temporärer Magnet, und erregt dadurch in seinem Kupferstreifen einen elektrischen Zustand, der durch einen mit den beiden Näpfchen verbundenen Gal-

AB ist jedoch nicht hufeisenförmig, sondern gerade, cylindrisch oder prismatisch, und in der Mitte mit einem Kupferstreifen *C* umwickelt. Die Gänge dieses Streifens sind von einander und von dem Anker durch zwischen gelegtes Band getrennt, und die Enden desselben verbunden mit den Drähten *D* und *E*. Ersterer geht in den Glascylinder *F*, beweglich, aber lufdicht schliefsend, durch dessen Holzdeckel, letzterer in den bis *Q* mit Quecksilber gefüllten Messingcylinder *G*. Beide Cylinder sind durch den starken Draht *H* verbunden, der gleichfalls luftdicht durch den Deckel von *F* geht, hier nahe an seinem Ende rechtwinklig umgebogen, bei *I* breit ausgeschlagen und daselbst, wie die Spitze von *D*, amalgamirt ist. Wenn der Anker *AB* auf den Polen des Hufeisen-Magnets ruht, berühren sich die Drähte *D* und *H* in *I*; zieht man ihn aber durch einen Stofs mit der Handfläche auf den langen Arm des Hebels ab, so trennen sie sich und es erscheint bei *I* ein Funken; dasselbe geschieht beim raschen Aufsetzen des Ankers (der zu dem Ende nicht durch Schnüre, sondern durch starke Drähte an dem kurzen Hebelarm befestigt ist), da dann die Spitze von *D* auf das breite Ende des Drahtes *H* stöfst. Ist der Cylinder *F* mit Knallgas gefüllt, so entzündet sich dasselbe durch den Funken. Der Apparat soll sich besonders für Vorlesungen eignen (*Philosoph. Mag. Ser. III Vol. IV p.* 105)



vanometer oder auf sonst eine Weise sichtbar zu machen ist. Nach dem Vorübergang neben den Polen, kehrt er rasch in den neutralen Zustand zurück, und würde dadurch in dem Kupferstreifen einen entgegengesetzten elektrischen Zustand hervorbringen, wenn der Draht den Kupferbogen *gh* nicht zu rechter Zeit verliefse. Wenn einer der Drähte den Bogen verläfst, tritt gerade ein anderer auf, so dafs, wenn ein Strom zu wirken aufhört, genau ein anderer anfängt. Wir haben demnach eine Reihe Ströme von veränderlicher Natur, die rasch auf einander folgen und alle in gleicher Richtung wirken. Dadurch entsteht ein Strom, der die Galvanometernadel fast stetig abgelenkt erhält, und, wie in Hrn. Faraday's erstem Versuch, einen Draht um einen Magneten zum Rotiren bringt. Durch Vergröfserung des Apparats liefsen sich natürlich alle übrigen Rotationen hervorbringen.

Befestigt man an einem der Träger, an der Aufsenseite des zuvor beschriebenen Kupferbogens *gh*, eine am Rande sägenartig mit Zähnen besetzte Kupferscheibe, läfst die Enden der Drähte auf diesen Zähnen herumgehen, und verbindet diese Scheibe mit derjenigen, auf welcher die anderen Enden der Drähte im Kreise herumgeführt werden, so wird man, auf sehr nahe einem Quadranten, eine rasche Folge magneto-elektrischer Funken erhalten. Stellt man vier Magnete den vier Cylindern von weichem Eisen gegenüber auf, so wird fast der ganze Kreisumfang gleichzeitig erleuchtet, und dadurch ein sehr schönes Schauspiel hervorgebracht werden.

XLIX. *Ueber das Phänomen der zufälligen Farben; von Hrn.* Plateau.

(*Ann. de chim. et de phys. T. LIII p.* 386.)

Bei Beschäftigung mit Untersuchungen über gewisse Erscheinungen, welche aus der Einwirkung des Lichts auf das Gesichtsorgan entspringen, bin ich zu Ergebnissen gelangt, die mir erlauben, eine bedeutende Anzahl dieser von den Physikern beobachteten und isolirt erklärten Thatsachen mit einer und derselben Theorie zu umfassen. Als Beispiele will ich nur anführen: das Beharren der auf die Netzhaut gemachten Eindrücke, die zufälligen Farben, die Irradiation, die Wirkung nebeneinandergelegter Farben u. s. w. Ich will versuchen von meinen Resultaten und von meiner Theorie eine möglichst klare Idee zu geben, indem ich mir vorbehalte, in einer besonderen Abhandlung ausführlich auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Ich werde mit einer Auseinandersetzung meiner Ansichten über die Natur der zufälligen Farben beginnen, weil von diesen das Verständnifs des Folgenden abhängt.

A. Die gewöhnliche Erklärung der zufälligen Farben, gemäfs welcher der Theil der Netzhaut, welcher eine Zeit lang den Eindruck einer Farbe empfangen hat, für die Strahlen dieser Farbe weniger empfindlich werden, und dadurch eine gröfsere Empfindlichkeit für die Strahlen der complementaren Farbe erlangen soll, mufs für ganz unzulänglich gehalten werden.

Zur Stütze meiner Meinung will ich nur eine einzige, seit langer Zeit bekannte, aber ganz vergessene Thatsache anführen, die nämlich, dafs man die zufälligen Farben vollkommen in der vollständigsten Dunkelheit, also auch dann erblickt, wenn keine Lichtstrahlen vor-

banden sind, welche die Empfindung der complementaren Farbe bewirken könnten.

B. Die zufälligen Farben entspringen aus einem *entgegengesetzten* Zustand, welchen die Netzhaut nach dem Aufhören der unmittelbaren Eindrücke freiwillig annimmt.

Wir zeigten eben, dafs die zufälligen Farben unabhängig von der unmittelbaren Wirkung des Lichts zum Vorschein kommen; diefs hatte ich im Sinn, als ich sagte, dafs sie aus einer freiwilligen Abänderung der Netzhaut erfolgen. Was den Gegensatz in der Natur der zufälligen und der directen Empfindung betrifft, von dem schon Jurin und Darwin, aber auf eine unbestimmte Weise, sprechen, so sind meine Hauptbeweise für denselben folgende:

1) Dieser Gegensatz ist evident für das *schwarze* zufällige Bild, welches der Beschauung eines weifsen Gegenstandes folgt.

2) Die zufälligen farbigen Eindrücke *zerstören* die entsprechenden directen Eindrücke. Man betrachte hinreichend lange ein kleines Stück rothen Papiers auf einem schwarzen Grunde, und richte dann die Augen auf ein grofses Stück desselben rothen Papiers, so wird der Raum, den das Bild des kleinen Papiers einnimmt, schwärzlich, ohne Beimischung von Roth, erscheinen; mithin ist der directe Eindruck des Roths an dieser Stelle zerstört durch den zufälligen des Grün.

3) In dem Falle, wo die Verbindung der wirklichen Farben Weifs erzeugt, bringt die Verbindung der zufälligen Farben den Gegensatz des Weifs, d. h. Schwarz hervor. Während z. B. zwei complementare wirkliche Farben zusammen *Weifs* geben, erzeugen zwei complementare zufällige Farben zusammen Schwarz.

Man kann sich von dieser Thatsache durch den Versuch überzeugen. Auf einen schwarzen Grund lege man ein Rechteck von Papier, dessen Hälften mit zwei Complementarfarben bemalt sind, z. B. mit Roth und Grün,

wie es Taf. V Fig. 13 angedeutet ist, und deren jede man darauf in der Mitte mit einem schwarzen Punkt versehen hat. Wenn man nun abwechselnd die Augen eine hinreichende Zeit auf den einen und auf den andern dieser Punkte richtet, so entsteht im Grunde des Auges ein Bild, hervorgehend aus der Uebereinanderlage des von der rothen Hälfte erzeugten zufälligen Grüns und des von der grünen Hälfte erzeugten zufälligen Roths, oder, mit anderen Worten, aus der Uebereinanderlage der beiden complementaren zufälligen Farben. Wenn man nun darauf die Augen rasch und vollständig mit einem Taschentuch verschliefst, so erscheint diefs Bild vollkommen *schwarz*, mit einem rothen Bilde an seiner rechten und einem grünen Bilde an seiner linken Seite (vorausgesetzt, dafs die grüne und die rothe Hälfte des Rechtecks so liegen wie in der Figur). Die Entstehung dieser beiden Seitenbilder erklärt sich übrigens von selbst.

Man sieht also, die zufälligen Farben rühren nicht blofs von einer verringerten Empfindlichkeit der Netzhaut her, sondern es sind neue Empfindungen von entgegengesetzter Natur als die entsprechenden directen.

Um die beiden entgegensetzten Arten von Eindrükken bequem und richtiger zu bezeichnen, werde ich für gewöhnlich nicht sagen: zufällige Farben oder Eindrücke, sondern: negative Farben oder Eindrücke, und nicht: wirkliche Farben oder unmittelbare Eindrücke, sondern: positive Farben oder Eindrücke.

Diefs verstanden, will ich versuchen eine Idee von dem allgemeinen Gesichtspunkt zu geben, unter welchem ich die den Gegenstand dieser Untersuchung ausmachenden Erscheinungen aufgefafst habe.

Wenn ein der Einwirkung des Lichtes ausgesetzter Theil der Netzhaut schnell dieser Wirkung entzogen wird,

so beweisen die Erscheinungen des Fortbestehens der Eindrücke und des Auftretens zufälliger Farben, dafs dieser Theil der Netzhaut nicht augenblicklich den normalen Zustand wieder annimmt.

Andererseits, wenn das Licht zu wirken fortfährt, und man betrachtet die Theile der Netzhaut, welche den unmittelbar erregten Fleck umgeben, so beweisen die Irradiation, und andere Erscheinungen, deren ich späterhin erwähnen werde, dafs die Netzhaut nur in einem gewissen Abstand von dem Umfang dieses Flecks sich beinahe im normalen Zustand befindet.

Man kann also den Uebergang vom Erregungszustand der Netzhaut zum Zustand der Ruhe unter zweierlei Gesichtspunkten umfassen.

1) *Nach der Zeit*, d. h. indem man untersucht, auf welche Weise das Stück der Netzhaut, welches den Eindruck des Lichts empfangen hat, bei aufhörender Wirkung des Lichts in den normalen Zustand zurückkehre.

2) *Nach dem Raum*, d. h. indem man, voraussetzend das Licht höre nicht auf zu wirken, untersucht, nach welchem Gesetze sich rings um den direct erregten Theil, von dessen Umfang ab bis zu den beinahe in Ruhe befindlichen Punkten, die Empfindung modificire.

Nun hat mich die Discussion der früher angestellten Versuche, so wie der Resultate meiner eigenen Beobachtungen zu folgenden Schlüssen geführt.

Der Uebergang der Netzhaut aus ihrem Erregungszustand in den Ruhestand geschieht nach ähnlichen Gesetzen, man mag ihn nach der Zeit oder nach dem Raum betrachten.

Im ersten Fall nimmt der erlöschende Eindruck, sobald die Netzhaut sich selbst überlassen ist, eine mehr oder weniger regelmäfsige oscillatorische Bewegung an, vermöge welcher er aus dem positiven Zustand in den negativen übergeht, darauf wieder zu dem positiven Zustand zurückkehrt, den er manchmal erreicht, um aber-

mals in den negativen überzugehen, und so fort, dabei immer schwächer werdend bis zur vollständigen Erlöschung.

Der Zeitraum zwischen dem Augenblick, wo die Netzhaut sich selbst überlassen wird, und dem, wo der Eindruck, nach mehr oder weniger rascher Abnahme, anfängt den negativen Zustand anzunehmen, macht das aus, was man Dauer des Gesichtseindrucks genannt hat, und die negativen Phasen des Eindrucks sind die zufälligen Farben.

Im zweiten Fall nimmt der Eindruck ringsum das ganze direct erregte Stück der Netzhaut bis zu einem kleinen Abstand vom Umfange dieses Stückes ab, um jenseits den negativen Zustand anzunehmen, weiterhin wieder dem positiven Zustand nahe zu kommen, den es bisweilen abermals erreicht, und so fort, dabei immerfort abnehmend bis zum Unmerklichwerden.

In diesem Fall kann man also sagen, dafs Oscillationen nach dem Raum die Oscillationen nach der Zeit ersetzen.

Die kleine positive Zone von abnehmender Stärke, welche die direct erregte Portion umgiebt, und den Abstand zwischen dieser Portion und der Gränze des darauf folgenden negativen Zustands zur Breite hat, macht das Phänomen der Irradiation aus; und die negative Zone, welche sich jenseits ausbreitet, erzeugt die bekannten Wirkungen der Juxtaposition der Farben, die der farbigen Schatten u. s. w.

Die oscillatorischen Bewegungen der Eindrücke, welche sowohl nach der Zeit als nach dem Raum erlöschen, können leicht durch Curven vorgestellt werden. Dazu braucht es nur, dafs man die Intensität des Eindrucks zur Ordinate nehme, wo dann die positiven und negativen Ordinaten den positiven und negativen Zuständen dieses Eindrucks entsprechen, dafs man ferner zu Abscissen nehme einerseits die *Zeit*, gezählt vom Augenblick,

da die Netzhaut sich selbst überlassen wird, und andererseits den *Raum*, d. h. den Abstand vom Umfang der direct erregten Portion.

Auf diese Weise lassen sich die Oscillationen nach der Zeit durch analoge Curven wie Fig. 14. 15. . . . 18 Taf. V darstellen; denn diese Curven sind nicht immer von gleicher Art, sondern veränderlich mit der Empfindlichkeit der Augen, und vor allen nach den Umständen, unter denen der Versuch angestellt wird. Bei allen Curven bezeichnet *ab* die Intensität des positiven Eindrucks im Augenblick, da die Netzhaut sich selbst überlassen wird, und *am* bezeichnet die Dauer der Gesichtsempfindung; denn während der Zeit *am* behält der Eindruck die Farbe des Gegenstandes, welcher ihn erzeugte.

In dem Falle der Fig. 14 Taf. V sieht man, dafs der Eindruck, nachdem er einmal negativ geworden ist, nicht wieder in's Positive übergeht, sondern blofs unter fortwährendem und allmäligem Schwächerwerden, abwechselnd verschwindet und wieder erscheint.

Die beiden anderen Fälle habe ich beobachtet und bestätigt gefunden; der von Fig. 16 z. B., bei welchem Abweichungen wechselsweise diefs- und jenseits des normalen Zustands vorkommen, ist auch von Hrn. Quetelet, der meine Beobachtung wiederholt hat, vollständig gesehen worden.

Was die Oscillationen nach dem Raume betrifft, so werden die beiden bisher durch den Versuch bestätigten Fälle vorgestellt durch Curven wie Fig 17 und 18, in denen $\alpha\beta$ die Intensität des positiven Eindrucks am Umfang der direct erregten Portion und $\alpha\mu$ die Erstreckung der Irradiation bezeichnet. Wohl zu merken hat man dabei, dafs die Dimensionen nach dem Raume übertrieben sind, da es sich hier nur darum handelt, das Allgemeine der Erscheinungen vorzustellen, nicht darum, ein Maafs derselben anzugeben.

In dem durch Fig. 17 vorgestellten Fall, welcher

der häufigste ist, behält der Eindruck, nachdem er einmal negativ geworden, diesen Zustand bis zu einem beträchtlichen Abstand vom Umfang der direct erregten Portion, und erscheint nicht wieder positiv.

In dem Falle der Fig. 18, von dessen Vorkommen ich mich gleichfalls vergewissert habe, hat der negative Raum eine viel geringere Breite $\mu\nu$ als im vorhergehenden Fall, darüber hinaus erscheint der positive Zustand wieder und erstreckt sich viel weiter, ohne dafs er, wie es scheint, abermals negativ zum Vorschein komme.

Diefs sind die Gesetze, welche, wenn die von mir aus den Versuchen gezogenen Inductionen richtig sind, den Uebergang der Netzhaut aus dem Erregungszustand in den Ruhestand, nach der Zeit und nach dem Raume reguliren. Ich will versuchen, in wenigen Worten eine Idee von den Proben zu geben, durch welche ich mich von dem Daseyn dieser Uebergänge überzeugt habe.

Erster Fall. Alle Physiker stimmen darin überein, dafs der directe Eindruck die ihn erzeugende Ursache einige Zeit überlebe. Nicht weniger sind sie über die Thatsache eins, dafs, wenn man die Augen eine Zeit lang auf einen gefärbten Gegenstand fixirt hat und dann plötzlich aufhört ihn zu betrachten, man bald ein Bild von gleicher Gestalt aber complementarer Farbe wie der Gegenstand erblicke. Wenn man, bei dieser Art der Anstellung des Versuchs, anfangs den vor dem Erscheinen des zufälligen Eindrucks abnehmenden directen Eindruck, für gewöhnlich nicht erblickt, so rührt diefs davon her, dafs die Zeit, während welcher der erstere zu beharren forfährt, zu kurz ist; allein die Fortdauer des directen Eindrucks unmittelbar nach Wegnahme des Gegenstandes ist nichts desto weniger eine erwiesene Thatsache. Wenn man mir nun zugiebt, dafs der zufällige Eindruck, wie ich bewiesen zu haben glaube, von entgegengesetzter Natur wie der ihm vorangehende directe Eindruck ist, so mufs man nothwendig annehmen, dafs es eine erste

Oscillation giebt, vermöge welcher der Eindruck aus dem positiven in den negativen Zustand übergeht. Was die nachfolgenden Oscillationen betrifft, so gehen die in Figur 14 Tafel V vorgestellten aus der seit langer Zeit beobachteten Thatsache hervor, dafs bei gewöhnlichen Umständen das zufällige Bild unter stetigem Schwächerwerden abwechselnd verschwindet und wieder erscheint. Um die Oscillationen der Fig. 16 wahrzunehmen, sehe ich mit einem Auge durch eine schwarze, 50 Centimeter lange und 3 Centimeter weite Röhre, während ich das andere mit einem Taschentuch vollkommen dicht verschliefse, und betrachte anhaltend, wenigstens eine Minute lang, ein rothes Papier im vollen Tageslicht; dann nehme ich, ohne das andere Auge zu entblöfsen, die Röhre fort, und betrachte die weifse Decke des Zimmers. Alsdann sehe ich ein rundes grünes Bild, dem einige Zeit hernach ein rothes Bild folgt, zwar von geringerer Stärke und kürzerer Dauer, aber doch vollkommen sichtbar; darauf erscheint die grüne Farbe wieder, welche kurze Zeit hernach abermals durch ein röthliches Bild ersetzt wird, und so fort drei bis vier Mal, wobei die beiden entgegengesetzten Eindrücke immer schwächer und schwächer werden.

Zweiter Fall. Wie bekannt, besteht, das Phänomen der Irradiation darin, dafs ein heller Gegenstand, wenn er auf einen dunkeln Grund gelegt und aus einiger Entfernung betrachtet wird, merklich vergröfsert erscheint. Die Physiker erklären diefs Phänomen durch die Annahme, dafs, wenn sich ein Bild auf dem Grunde des Auges abmalt, der directe Eindruck sich etwas über die Gränzen des von dem Lichte getroffenen Raums hinaus erstrecke. Andererseits führt eine Masse von Versuchen von Rumford, Prieur de la Côte-d'Or, und neuerdings von Chevreul[1]) zu dem Resultat, dafs sich ringsum

1) Unstreitig meint der Verfasser damit die Abhandlung, welche Hr. Chevreul unter dem Titel: *Sur l'influence que deux couleurs peuvent avoir l'une sur l'autre quand on les voit simul-*

ein Bild, zuweilen bis zu einem beträchtlichen Abstande von ihm, der Eindruck einer Farbe äufsert, die zu der des Bildes complementar ist [1]). Hr. Chevreul z. B. beweist, dafs wenn man zwei verschiedene Farben neben einander legt, sie einander auf die Weise modificiren, dafs zu jeder von ihnen die Complementarfarbe der andern hinzutritt; er beweist überdiefs, dafs diese Einwirkung sich mit abnehmender Intensität in eine grofse Entfernung erstreckt. Da nun die Irradiation uns zeigt, dafs der positive Eindruck sich über die Gränzen des direct vom Licht erregten Raums hinaus erstreckt, und andere Erfahrungen uns lehren, dafs ringsum das Bild ein gewöhnlich weit sich erstreckender negativer Eindruck entsteht, so dürfen wir schliefsen, dafs ein Uebergang des Eindrucks, dem Raume nach, aus dem Positiven in's Negative, oder anders gesagt, eine erste Oscillation vorhanden ist. Zuweilen geht, wie ich schon sagte, der Eindruck auf eine sichtbare Weise wieder in den positiven Zustand zurück. Folgendes ist hievon ein Beispiel. Man bringe zwischen Fenster und Auge ein Blatt rothes Papier an, und halte in einem gewissen Abstand vor dem Blatt einen etwa 10 bis 12 Millimeter breiten Streif weifser Pappe. Sind nun die Lagen des rothen Papiers, des weifsen Streifens und des Auges zweckmäfsig gewählt, so werden die Ränder des weifsen Streifens grün erscheinen und der mittlere Theil desselben sich sehr schwach, aber vollkommen sichtlich roth färben. Mithin ist der Eindruck des rothen Papiers, nachdem er sich an den Rändern des Pappstreifens in einen grünen negativen verändert hat, weiterhin wieder in den positiven rothen Zustand übergegangen.

tanément vor einigen Jahren für sich herausgegeben hat. Wir werden gelegentlich von ihr einen Auszug mittheilen. *P.*

1) Ein Eindruck, der nach aller Analogie als von gleicher Natur mit den zufälligen Farben zu betrachten ist.

Betrachtet man unter dem allgemeinen Gesichtspunkt, von dem ich so eben einen Begriff gegeben, den Uebergang der Netzhaut aus ihrem Erregungszustand in den Ruhestand, so sieht man, dafs wir gemeinschaftlich verknüpfen einerseits alle Erscheinungen, welche sich auf die Dauer der Gesichtsempfindung und auf die zufälligen Farben beziehen, so wie andererseits die Irradiation, die Wirkung nebeneinandergelegter Farben, die Resultate der Versuche von Prieur und Rumford, und einige andere Erscheinungen, deren Aufzählung hier zu weit führen würde, wie z. B. die farbigen Schatten. Ueberdiefs hängen diese beiden Gruppen von Erscheinungen, wie man sieht, von ähnlichen Gesetzen ab.

Zusammengefafst, wenn das Licht einen Theil der Netzhaut getroffen hat, so ist es, welche Meinung man sich auch über die Natur dieser Erregung gebildet haben mag, natürlich vorauszusetzen, dafs der erregte und darauf sich selbst überlassene Theil nicht augenblicklich den Zustand der Ruhe wieder annehmen könne. Eben so ist es, wenn das Licht zu wirken fortfährt, nach allen Erfahrungen für sehr wahrscheinlich zu halten, dafs der Erregungszustand und der Ruhestand sich an der Gränze des direct erregten Raums nicht auf eine discontinuirliche Weise berühren. Man hätte demnach die Wirkungen des Andauerns der Empfindung und die der Irradiation a priori voraussehen können. Wenn man sich aber, vor Zuhülfeziehung der Beobachtung, gefragt hätte, nach welchen Gesetzen die Netzhaut, nach der Zeit und nach dem Raume, in den normalen Zustand zurückkehren könnte, so würden die einfachsten Hypothesen, d. h. die, zu welchen die Analogie führen müfste, wie mir scheint, folgende seyn. Im ersten Fall könnte man voraussetzen, die Netzhaut kehre auf die Weise in den normalen Zustand zurück, dafs der Eindruck, ohne seine Beschaffenheit zu ändern, allmälig an Stärke abnehme, wie die Temperatur eines frei erkaltenden Körpers allmälig abnimmt,

bis sie die des umgebenden Mittels erreicht hat; oder auch könnte man glauben, dafs die aus ihrem Normalzustand gerissene und plötzlich sich selbst überlassene Netzhaut gleich einer Feder durch eine Oscillationsbewegung in ihren Normalzustand zurückkehre, so dafs der Eindruck wechselsweise in die beiden entgegengesetzten Zustände übergehe. Nun haben wir gesehen, wie merkwürdig die Resultate der Erfahrung mit dieser zweiten Hypothese übereinstimmen. — Im zweiten Fall, d. h. wenn es sich um den Raum handelt, müfste die Analogie uns auch zur Annahme zweier ähnlichen Voraussetzungen führen, nämlich, dafs entweder der Eindruck, ohne seine Natur zu ändern, ringsum den direct erregten Raum allmälig abnehme, wie die Temperatur eines in einem seiner Punkte erhitzten Körpers ringsum diesen Punkt allmälig abnimmt, oder auch, dafs mit der Entfernung von dem direct erregten Raum abwechselnd entgegengesetzte Wirkungen auftreten, ungefähr so, wie ein tönender Körper sich in entgegengesetzt schwingende und durch Ruhelinien getrennte Stücke theilt, oder wie in einem Stabe, der Consequenzpunkte besitzt, die entgegengesetzten Magnetismen abwechseln etc. Diese letzte Hypothese stimmt, wie wir gesehen haben, mit den Thatsachen überein.

Mithin sind nach dieser Theorie alle in Rede stehenden Erscheinungen einfache Wirkungen eines Continuitätsgesetzes. Vergleicht man die Einfachheit und Allgemeinheit dieses Gesichtspunktes mit der Mannigfaltigkeit und Abgeschiedenheit der bis zur Erklärung aller dieser Erscheinungen vorgeschlagenen Hypothesen, so scheint mir daraus ein neues und sehr mächtiges Argument zu Gunsten meiner Ideen hervorzugehen.

Nimmt man diese Theorie an, so mufs man es für sehr wahrscheinlich halten, dafs auch die Eindrücke auf die übrigen Sinne oscillatorische Vorgänge sind; vielleicht wäre es auch nicht ohne Wahrscheinlichkeit, die Idee

dieser oscillatorischen Bewegungen auf Erscheinungen einer höheren Ordnung, d. h. auf rein moralische Thatsachen auszudehnen; man würde dadurch für die Phänomene des Contrastes eine Erklärung haben. Man würde z. B. sehen, weshalb, wenn die Ursache, welche einen moralischen Schmerz in uns erzeugt, plötzlich verschwindet, wir nicht sogleich in den Zustand versetzt werden, in welchen wir uns befunden haben würden, wenn jene Ursache nicht existirt hätte, sondern dafs wir die Empfindung eines Vergnügens, d. h. eine *entgegengesetzte* Empfindung bekommen. Ich werde diese Betrachtungen nicht weiter treiben, da sie mich von meinem Gegenstande entfernen würden; allein ich spreche diese Ideen mit um so mehr Vertrauen aus, als sie durch die Autorität des Hrn. Quetelet unterstützt werden, der bei seinen Untersuchungen über das Maafs des Einflusses der Ursachen, die die socialen Elemente modificiren, obgleich von ganz anderen Datis ausgehend, zu ganz ähnlichen Resultaten gelangt ist, sowohl für den moralischen Menschen einzeln betrachtet, als für die ganze menschliche Gesellschaft.

L. *Ueber den Höhenunterschied zwischen dem kaspischen und dem schwarzen Meere.*

Unter den Ergebnissen der Reise, welche die Herren Engelhardt und Parrot im J. 1811 von Dorpat aus in die Krimm und den Kaukasus unternahmen, hat wohl keins ein allgemeineres Interesse erregt, als das in Betreff der Niveaudifferenz des kaspischen und schwarzen Meeres. Durch ein zwei Mal zwischen beiden Meeren stationenweis ausgeführtes barometrisches Nivellement, nämlich ein Mal von Westen nach Osten, von der Mündung des bei der Halbinsel *Taman* in das schwarze Meer sich

ergiefsenden *Kuban* bis zum Ausflufs des *Terek* in das kaspische Meer, und das andere Mal von Osten nach Westen, zurück auf demselben Wege, der in seinem Scheitelpunkt bei *Mosdok* am *Terek* sich nur 305 Toisen über Taman erhob, fanden jene beiden Naturforscher bekanntlich, dafs der Spiegel des kaspischen Meeres 50,5 Toisen (nach der ersten Messung 53,9, nach der zweiten 47,2 Toisen) tiefer liege als der des schwarzen Meeres, und damit überein stimmte auch eine dritte Messung, beruhend auf freilich nicht ganz gleichzeitigen Barometerbeobachtungen, welche der eine von ihnen auf Taman und der andere am Ufer des kaspischen Meeres anstellte. Wie ungewöhnlich diefs Resultat auch anfangs erschienen seyn mag, besonders wegen der Folgerung, die sich daraus für die submarine Lage eines grofsen und bewohnten Theils von Mittelasien ergiebt, so ist dasselbe doch in Betracht der anscheinend auf die Messungen verwandten Sorgfalt allgemein von den Physikern und Geographen angenommen, und dieselben haben geglaubt dasselbe um so weniger in Zweifel ziehen zu müssen, als andere, theils ältere, theils neuere Ansichten und Beobachtungen, wie die von Mayer (*Expos. de transitu. veneris, p.* 316), Inochodsow (*Act. acad. Petrop. T. XII p.* 506), Pallas (Reisen, T. III p. 57), Büsching (Wöchentl. Nachricht. 1780), Thomas Young (*Natural Philosoph. T. II p.* 367), Haas und Pansner (*Edinb. Philosoph. Journ. T. III p.* 408), Monteith (*Journ. of the Geogr. Societ. Vol. III* (1833) *p.* 22) [1]) sich gleichfalls für eine Niveaudifferenz zwi-

1) Oberst Monteith führte auf seiner Reise durch Persien ein Thermobarometer mit sich und bestimmte unter andern auch den Siedpunkt zu Enzilli, dem Hafenort der Stadt Räscht, an der Südwestecke des kaspischen Meeres. Er wufste damals nichts von den früheren Messungen der HH. Engelhardt und Parrot, und glaubte daher, dafs sein Thermometer in Unordnung gerathen sey, als er dasselbe den Siedpunkt zu $212^{\circ}\frac{3}{4}$ F. ange-

schen beiden Meeren im eben bezeichneten Sinne aussprachen.

Um so überraschender wird es für Jeden seyn, zu erfahren, dafs Hr. Parrot in dem kürzlich erschienenen Werke, worin die Früchte seiner vom März 1829 bis März 1830 ausgeführten Reise zum Ararat niedergelegt sind [1]), als das Resultat der auf dieser Reise unternommenen Messungen den Satz aufstellt: *dafs zwischen dem*

ben sah. Allein eine zweite Messung mit einem anderen Thermometer, das früher auf dem Pariser Observatorium verglichen worden, lieferte dasselbe Resultat. Monteith's Resultat würde das kaspische Meer etwa 390 engl. Fufs tiefer als das schwarze Meer setzen. Er selbst ist indefs nicht der Meinung, durch diese eine Beobachtung ein Problem entschieden zu haben, von dessen Existenz er erst bei seiner Ankunft in England Kenntnifs erhielt.

1) *Reise nach dem Ararat* von Dr. F. Parrot, unternommen in Begleitung der HH. Studiosen W. Fedorow, M. Behaghel v. Adlerskron, J. Hehn und K. Schiemann (Berlin 1834).

Aus dem anderweitigen interessanten Inhalt dieses Werks wollen wir hier nur Einiges über den Hauptgegenstand der Reise, den *Ararat*, hervorheben.

Der *Ararat* (von den Türken: *Agridagh*, d. h. steiler Berg, von den heutigen Armeniern *Massis* genannt) ist ein aus zwei Bergen, dem grofsen und kleinen Ararat, bestehendes Gebirge von unzweideutig vulcanischer Natur, welches rasch, obwohl nicht ganz isolirt aus der Ebene des Araxes emporsteigt. Die Lage und Höhe dieser Gipfel ist nach den Messungen der Expedition folgende:

	Polhöhe.	Länge v. Ferro.	Höhe über d. Meer.
Kleiner Ararat	39° 39′ 10″	62° 4′ 12″	12232,1 par. F.
Grofser Ararat			
Vorderspitze	39 42 24	61 57 30	16057,9
Hinterspitze	39 42 21	61 57 15	16069,6

Der Gipfel des grofsen Ararat, der am 27. Sept. 1829 von Hrn. Parrot erstiegen wurde, erhebt sich 13530 Fufs über die Ebene des Araxes. Er ist mit ewigem Schnee bedeckt, dessen untere Gränze an der Ostseite des Berges 13180 p. F., an der Nordwestseite 13448 p. F., also im Mittel 13300 p. F. über dem Meere liegt.

schwarzen und dem kaspischen Meere ein erheblicher Höhenunterschied nicht stattfinde.« Wir überlassen es dem Leser, der sich specieller für diesen Gegenstand interessirt, das Ausführliche in dem genannten Werke selbst nachzusehen, und wollen hier nur die beiden Hauptgründe anführen, welche den Verfasser bewogen haben, seine früheren Resultate zu widerrufen.

Als ersten und wichtigsten Grund betrachtet der Verfasser das Resultat eines von ihm ausgeführten barometrischen Nivellements, von Astrachan die *Wolga* hinauf bis *Zarytzin*, von da nach *Katschalinsk* am Don, und nun diesen Flufs hinunter bis *Alt-Tscherkask*, von wo ab der Don so gut wie kein Gefälle mehr hat. Nach diesem Nivellement, welches, unter 33 Stationen vertheilt, im Ganzen die Länge von 874 Werst umspannte, hat die *Wolga* von *Zarytzin* bis *Astrachan*, auf einer Strecke von 400 Werst, ein Gefälle von 48,17 par. Fufs; der *Don* von *Katschalinsk* bis *Alt-Tscherkask*, auf einer Länge von 410 Werst, ein Gefälle von 213,24 Fufs; und die Höhe des *Dons* bei *Katschalinsk* über der von dort nur 64 Werst entfernten *Wolga* bei *Zarytzin* beträgt 161 Fufs. Es bleibt also hienach für die vermeintliche Höhe des schwarzen Meeres über dem kaspischen Nichts übrig; vielmehr würde, wenn man bei so grofsen horizontalen Entfernungen, wie in diesem Nivellement, auf kleine Differenzen noch etwas geben könnte, der Ausflufs des Don's um einige Fufs tiefer liegen als die Mündung der Wolga.

Der zweite Grund ist vom Manetsch-Flufs [1]) und

1) Der Manetsch (Manytsch) fliefst in der nördlich vom Kaukasus gelegenen Kalmückensteppe, da wo das asowsche und kaspische Meer einander am nächsten kommen, von Osten nach Westen, und vereinigt sich unweit Neu-Tscherkask mit dem Don. Sein im Ganzen seichtes und sandiges Bett ist offenbar der tiefste Einschnitt in dem kaukasischen Isthmus, daher auch schon Pallas vermuthete, dafs durch ihn einst eine Verbindung des schwarzen und kaspischen Meeres stattgefunden habe. Ueber den Ursprung des Manetsch ist man noch zweifelhaft. Entwe-

der Beschaffenheit des östlich von ihm gelegenen Landstrichs entlehnt. Hr. Parrot hat den Manetsch von seinem Eintritt in den Don oder vielmehr in den 40 Werst langen See, den der damals 9 Fuſs über sein gewöhnliches Niveau gestiegene Don bildete, bis zu einem Punkt oberhalb des sogenannten Manetsch-Sees barometrisch nivellirt, und für ihn auf dieser ganzen 250 Werst langen Strecke nur ein Gefälle von 12 Fuſs angetroffen. Der östlichste Punkt dieses Nivellements war noch 200 Werst vom Ufer des kaspischen Meeres entfernt. Wenn ein bedeutender Höhenunterschied zwischen dem kaspischen und schwarzen Meere vorhanden wäre, so müſste er in dieser östlichen Hälfte des Isthmus gesucht werden. Hr. Parrot hatte es versäumt, sich von der Regierung eine militairische Bedeckung auszuwirken, und konnte daher sein Nivellement von jenem Punkte aus, der den östlichsten Kosakenposten an der hier nordwärts ziehenden Gränze des donischen Landes bildet, nicht weiter durch die von räuberischen Karanogayern und Truchmenen durchstreiften Regionen bis zum kaspischen Meere fortsetzen; durch folgende Betrachtungen hält er sich jedoch für überzeugt, daſs in der östlichen Hälfte des Isth-

der stammt er, wie Hr. Parrot bemerkt, aus einem etwa 70 Werst vom Ufer des kaspischen Meeres gelegenen kleinen See her, oder er ist ein Arm des vom Fuſs des Kaukasus herabkommenden *Kalaus*, der sich demgemäſs in einen westlichen und einen östlichen Manetsch theilen würde, von denen jener, nachdem er sich zuvor zu dem sogenannten Manetsch-See erweitert hat, dem Don zuflieſst, dieser aber sich mit jenem kleinen See endigt, von dessen ehemaliger Verbindung mit dem kaspischen Meer sich noch einige Spuren nachweisen lassen. Ein analoges Verhalten zeigt die südlicher gelegene *Kuma*, an deren Ufer sich Dörfer und Landgüter in Menge befinden. In den Wintermonaten ergieſst sie sich durch mehre Arme unmittelbar in's kaspische Meer; in warmen Sommern trocknen aber diese Mündungen gänzlich aus, und dann endigt die Kuma in einem von ihr gebildeten See, Jarligor genannt, von 10 bis 15 Werst im Umfang.

mus kein allgemeines Ansteigen des Bodens gegen das kaspische Meer hin stattfinde.

»Nach den bisherigen Angaben und Landkarten, sagt derselbe, nimmt der Manetsch seinen Ursprung etwa 80 Werst vom Ufer des kaspischen Meers und fliefst mit westlichem Lauf dem Don, also dem asowschen und schwarzen Meere zu. Demnach sollte man erwarten, am kaspischen Meere ein hohes Ufer, oder wenigstens von da an landeinwärts ein merkbares Erheben des Bodens zu finden, um den Höhenunterschied von 300 Fufs zwischen den Meeren und überdiefs noch den Fall des Manetsch bei einem Lauf von mehr als 500 Werst zu erklären. Statt dessen aber sieht man das ganze westliche Ufer des kaspischen Meeres nördlich vom Kaukasus sehr flach, und so niedrig, dafs es, wie auch schon auf den Landkarten die zahlreichen zungenförmigen Ausläufer des Meeres andeuten, in einer Breite von 10 bis 15 Werst mit Schilf bedeckt, und bei Regenwinde oder anhaltendem Seewinde eben so weit theils überschwemmt, theils versumpft und deshalb unzugänglich ist. Freilich ist landeinwärts der Boden etwas wellenförmig, d. h. er bildet Erhöhungen und Vertiefungen von vielleicht 40 bis 80 Fufs. Diese bestehen aber aus dem beweglichsten Flugsande, so dafs die Landstrafse gegen Astrachan oft ganz verweht wird, und sich von einem Tage zum andern verändert; sie haben fast alle eine Richtung von West nach Ost, und hindern nicht, dafs die *Kuma* von Westen her dem kaspischen Meer zufliefse, und dadurch einen Beweis ablege, dafs eine allgemeine Erhebung des Bodens am Ufer hier nicht stattfinde.«

»Ganz gleiche Betrachtungen veranlafst der eigenthümliche Lauf eines anderen Flusses dieser Gegend, der *Sarpa* nämlich, eines Steppenflusses, welcher seinen Ursprung aus dem flachen Hügellande, nördlich und nicht gar weit von den sogenannten Quellen des *Manetsch* nimmt, und, wenigstens so oft Regenwitterung und schmel-

zender Schnee sein Bette mit Wasser versehen, statt dem, angenommener Maſsen, so tief liegenden kaspischen Meere zuzueilen, seine Richtung gerade nach Norden nimmt, und sich bei *Sarepta* mit der in fast entgegengesetzter Richtung strömenden Wolga vereinigt. Besteht aber zwischen den Quellen des Manetsch und der Sarpa kein namhafter Höhenunterschied, wie mir dieſs theils aus der eigenen Kenntniſs angränzender Landstrecken, theils aus den Beschreibungen nomadisirender Kalmücken und Armenier aus jener Gegend, theils aus den Berichten von Caravanen-Reisenden, die öfters diesen Weg von Astrachan nach Georgien einschlagen, fast zur Gewiſsheit erhoben worden ist, so wäre die Unmöglichkeit einer Tiefe des kaspischen Meeres unter dem schwarzen von 300 Fuſs so gut als erwiesen, sofern fast von einem und demselben Punkte aus der *Manetsch* etwa 500 Werst weit, jedoch in sanftem Gefälle sich zum schwarzen Meere begiebt, und die *Sarpa* noch viel trägeren Laufs die kurze Strecke bis zur *Wolga* durchzieht, welche von da aus zum kaspischen Meere nur einen sehr geringen Fall von höchstens 50 Fuſs hat.«

In seinem Reisewerke, wie es ursprünglich abgefaſst war, hat sich Hr. Parrot nicht darüber ausgesprochen, wie die Abweichung der früheren Messungen von den neuen zu erklären sey. In einem Nachtrage jedoch, den derselbe auf Veranlassung einer brieflichen Anfrage von Hrn. v. Humboldt dem Werke noch hinzugefügt hat, giebt er hierüber einigen, wenngleich nicht ganz befriedigenden Aufschluſs. Nach verschiedenen Erörterungen, die wir hier wegen Mangels an Raum übergehen müssen, hält nämlich Hr. Parrot es für das Wahrscheinlichste, daſs jene Abweichung nicht in der Anstellung oder Berechnung der neueren so wenig wie der älteren Beobachtungen, auf welche vielmehr alle Sorgfalt verwandt worden, zu suchen sey, sondern in einem constanten Fehler des einen der zu dem früheren Nivellement gebrauchten Ba-

rometer, dadurch veranlafst, dafs schon in der Krimm durch ein Versehen beim Umkehren dieses Instruments eine Luftblase in dasselbe gelangte, die, wiewohl sie anscheinend vollständig wieder herausgeschafft wurde, doch ein nicht vollkommenes Vacuum zurückgelassen haben mochte. Beide Barometer wurden von Zeit zu Zeit neben einander bei etwa 10° R. mit einander verglichen; bei dem Nivelliren waren sie aber verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Wenn nun, bemerkt der Verfasser, das nachfolgende Barometer nicht ganz frei von Luft war, und diese einmal 5° R. mehr, das andere Mal 5° R. weniger Temperatur hatte, als zur Zeit da die mittlere Differenz der Barometer bestimmt wurde, so bedarf es nicht mehr als 0,08 Lin. constanten Fehlers, um auf funfzig Stationen vertheilt einen Fehler von 300 Fufs in der Höhenmessung hervorzubringen [1]) — Die Resultate der von andern Naturforschern an verschiedenen Punkten des russischen Reichs gemachten Barometerbeobachtungen verwirft Hr. Parrot gänzlich, weil die dazu angewandten Instrumente nicht mit einander verglichen worden waren.

1) Vielleicht lag auch der Fehler aufserhalb der Instrumente, in dem Zustand der Atmosphäre oder vielmehr in der allen Barometerformeln zum Grunde liegenden und so selten erfüllten Bedingung eines vollkommenen Gleichgewichts unter den Luftschichten. Ich für meine Person glaube wenigstens durch viele hunderte, i. J. 1823 mit vieler Sorgfalt angestellte, Barometerbeobachtungen die Ueberzeugung gewonnen zu haben, dafs wenn die zu messenden Punkte einige Meilen aus einander liegen, eine geringe Höhe und folglich einen noch geringeren Höhenunterschied haben, eine einzige Barometermessung kein zuverlässiges Resultat gewährt. Diese Unsicherheit einer einzigen Messung geht erst klar hervor, wenn man 6 bis 8 Mal am Tage mehre Wochen lang Einen Höhenunterschied der genannten Art barometrisch zu messen versucht. P.

LI. *Vorläufiger Bericht über verschiedene, in Göttingen angestellte magnetische Beobachtungen.*

(Aus den Götting. gelehrt. Anzeigen f. J. 1834, No. 128.)

Wir verdanken der Huld unserer Regierung ein neues, einem wichtigen Theile der Naturwissenschaften gewidmetes Institut, ein eignes für die magnetischen Beobachtungen und Messungen errichtetes Observatorium. Obgleich der Bau desselben bereits im vorigen Herbst, und die innere Einrichtung seit Anfang dieses Jahres so weit vollendet ist, daſs seit den ersten Monaten tägliche Beobachtungen angestellt werden konnten, so haben wir doch bisher Anstand genommen, in diesen Blättern einen Bericht davon zu geben, weil wir erst einige Resultate der Beobachtungen damit verbinden zu können gewünscht haben. Die nach neuen Principien construirten Apparate, welche im Jahre 1832 in der hiesigen Sternwarte aufgestellt sind, haben wir bereits früher in diesen Blättern (1832, St. 206) [1]) ausführlich beschrieben, und die damit erreichbare Schärfe ist aus dem dort Angeführten hinreichend ersichtlich; allein um diese Schärfe *ganz* zu erreichen, war eine Ausführung in gröſserem Maaſsstabe, und um den Resultaten eine vollkommene Reinheit von fremden Einflüssen zu verschaffen, war ein besonderes eisenfreies Gebäude unumgänglich nöthig.

Das magnetische Observatorium, auf einem freien Platze, etwa hundert Schritt westlich von der Sternwarte errichtet, ist ein genau orientirtes längliches Viereck von 32 par. Fuſs Länge und 15 Fuſs Breite, mit zwei Vorsprüngen an den längeren Seiten; der westliche Vorsprung bildet den Eingang, und dient zugleich bei gewissen Beob-

1) Diese Annalen, Bd. XXVIII, S. 247 Anmerk.

achtungen als Erweiterung des Hauptsaals; der östliche Vorsprung, vom Hauptsaal ganz geschieden, dient zum Aufenthalt des Nachtwächters der Sternwarte. Im ganzen Gebäude ist ohne Ausnahme alles, wozu sonst Eisen verwandt wird, Schlösser, Thürangeln, Fensterbeschläge, Nägel u. s. w. von Kupfer. Für Abhaltung allen Luftzuges ist nach Möglichkeit gesorgt. Die Höhe des Saals ist etwas über 10 Fufs.

Der magnetische Apparat stimmt im Wesentlichen mit den oben erwähnten überein, daher wir uns darauf einschränken, nur die Verschiedenheiten anzugeben. Der Magnetstab ist aus Uslarschem Gufsstahl, welcher sich zu magnetischen Versuchen vortrefflich qualificirt; es wird von Zeit zu Zeit mit verschiedenen Stäben gewechselt, die alle nahe gleiche Gröfse haben, nämlich eine Länge von 610, Breite von 37, Dicke von 10 Millimetern; das Gewicht gegen vier Pfund. Der Spiegel ist 75 Millimeter breit und 50 hoch. Aufgehängt ist der Stab von der Mitte der Decke des Saals an einem 200fachen, 7 Fufs langen ungedrehten Seidenfaden; der Torsionskreis ist aber nicht, wie früher, am oberen Ende des Fadens, sondern am unteren, und mit dem Schiffchen, welches den Stab trägt, drehbar verbunden. Seidene Aufhängungsfäden haben vor metallenen, wie bereits in der Abhandlung des Hofr. Gaufs (*Intensitas vis magneticae terrestris, p.* 19) [1]) bemerkt ist, den grofsen Vorzug, dafs ihre Torsionskraft sehr klein ist; bei dem gegenwärtigen Tragfaden ist diese nur der neunhundertste Theil der horizontalen Directionskraft des Magnetstabes, während die Torsionskraft eines Metallfadens von gleichem Tragvermögen etwa zehn Mal stärker seyn würde. Dagegen haben Seidenfäden, besonders wenn ihr Tragvermögen das an ihnen hängende Gewicht nicht weit übersteigt, die Inconvenienz, sich in den ersten Wochen, oder bei bedeutend verstärkter Belastung, beträchtlich zu verlängern;

1) Diese Annalen, Bd. XXVIII. S. 266.

inzwischen wird dieser Inconvenienz hier durch den sinnreichen von Hrn. Prof. Weber angegebenen, an der Decke befindlichen Aufhängungsapparat, abgeholfen, womit der Faden leicht, so viel nöthig, wieder aufgewunden werden kann, ohne seinen Platz zu verändern; zugleich aber kann dieser Apparat eben so leicht an der Decke verschoben werden, wenn im Lauf der Zeit die Veränderung der magnetischen Declination diefs nöthig machen wird. Der Theodolith steht bisher auf einem sehr solide gearbeiteten hölzernen Stativ über einem besonderen steinernen Fundament, und von dem Platze desselben ist durch das nördliche Fenster einer der Stadtthürme sichtbar, dessen Azimuth auf das Genauste bestimmt ist. Als Berichtigungsmarke für die unverrückte Stellung des Theodolithen dient blofs ein zarter, verticaler Strich an der gegenüberstehenden nördlichen Wand. Zum gewöhnlichen Gebrauch dient eine in Millimeter getheilte Skale von 4 Fufs Länge; für einige Beobachtungen wird dieselbe mit einer zwei Meter langen vertauscht. Der Werth eines Skalentheils ist 21″,3. Für nächtliche Beobachtungen wurde bisher die Skale mit starken Wachskerzen beleuchtet; in Zukunft werden dazu Argand'sche Lampen gebraucht werden.

Eine der Hauptanwendungen des Apparats besteht nun in der scharfen Bestimmung der magnetischen Declination und ihrer Veränderung in verschiedenen Tagesstunden, Monaten und Jahren. Alle Tage wird die Aufzeichnung zweimal zu bestimmten Stunden gemacht: man hat dazu die Vormittagsstunde 8 Uhr, und die Nachmittagsstunde 1 Uhr gewählt, mit welchen Zeiten bei regelmäfsigem Verlauf der täglichen Variationen die kleinste und die gröfste Declination, wenigstens in den ersten Monaten des Jahres, ungefähr zusammenfallen; dieser Aufzeichnung allemal genau bei der derselben Uhrzeit hat man aus wichtigen, hier nicht weiter auszuführenden Gründen, vor dem jedesmaligen Abwarten des Minimums und Maximums un-

bedingt den Vorzug geben müssen. Diese Aufzeichnungen haben zwar schon seit dem 1. Januar den Anfang genommen, allein da zuerst ein schwächerer Aufhängungsfaden angewandt war, dessen allmälige Verlängerungen eine öftere Aufwindung nöthig machten, wobei nicht unbeträchtliche, anfangs nicht genug beachtete Veränderungen des Nullpunkts der Torsion eingetreten sind, so hat man die ersten drittehalb Monate lieber ausgeschlossen. Die seitdem erhaltenen Mittelwerthe für die westliche Declination der Magnetnadel sind folgende gewesen:

	8 Uhr Vormitt.	1 Uhr Nachmitt.
März, zweite Hälfte	18° 38′ 16″,0	18° 46′ 40″,4
April	36 6 ,9	47 3 ,8
Mai	36 28 ,2	47 15 ,4
Juni	37 40 ,7	47 59 ,5
Juli	37 57 ,5	48 19 ,0

Ferner werden an gewissen bestimmten Tagen im Jahre 44 Stunden hindurch ununterbrochen in kurzen Zeitfristen die Declination beobachtet. Man hat dazu dieselben bereits vor mehreren Jahren durch Hrn. von Humboldt festgesetzten Tage gewählt, an welchen, nach Verabredung, schon an vielen zum Theil sehr entlegenen Plätzen ähnliche Aufzeichnungen mit Gambey'schen Apparaten gemacht werden. Bis jetzt sind diese Beobachtungen drei Mal angestellt, nämlich den 20., 21. März; 4. 5. Mai; 21. 22. Junius, und es haben daran Theil genommen, aufser dem Hofr. Gaufs, die HH. Prof. Weber, Prof. Ulrich, Dr. Weber, Dr. Goldschmidt, Dr. Listing, Sartorius, Deahna und Wilh. Gaufs, Der Zweck dieser Beobachtungen ist, theils den regelmäfsigen Verlauf nach und nach immer vollständiger kennen zu lernen, theils die Bewandtnifs, welche es mit den so häufig dazwischen kommenden, zuweilen, besonders bei Nordlichtern, ungemein beträchtlichen aufserordentli-

chen Anomalien hat, durch Vergleichung der gleichzeitigen Beobachtungen an verschiedenen Orten zu erforschen. Die Aufzeichnungen geschahen hier im März von 20 zu 20 Minuten und zum Theil in halb so grofsen Zwischenzeiten, im Mai von 10 zu 10 Minuten und zum Theil in doppelt engen Gränzen, im Junius durchgehends von 5 zu 5 Minuten. Anomalien wurden hier bemerkt, ein Paar auffallend grofse in der Nacht vom 20. zum 21. März; sehr bedeutende und zahlreiche in den Nächten vom 4. und 5. Mai, und einige zwar nicht grofse aber doch bestimmt hervortretende am 21. Junius, während den ganzen 22. Junius der Verlauf überaus regelmäfsig war. Von denjenigen correspondirenden Beobachtungen, welche, wie schon erwähnt, Hrn. v. Humboldt ihre Veranlassung verdanken, sind uns bisher keine bekannt geworden, als die Berliner vom 20., 21. März, welche jedoch nur von Stunde zu Stunde aufgezeichnet waren, und daher keine besonderen Resultate geben konnten, obwohl sie doch eine Andeutung der in Göttingen bemerkten und verfolgten Anomalien enthielten. Dagegen wurden von Hrn. Sartorius mit einem zwar kleineren, aber nach denselben Principien wie der hiesige construirten Apparate die correspondirenden Beobachtungen vom 4. und 5. Mai auf einem Gute in Baiern, einige Meilen südlich von Meiningen, sehr vollständig angestellt, woraus eine wahrhaft bewundernswürdige Uebereinstimmung mit den hier beobachteten grofsen Anomalien, nach Zeit, Gröfse und Wechsel derselben hervorgeht, so dafs man in den graphischen Darstellungen die eine beinahe als eine Copie der andern mit allen barocken, durch jene Anomalien hervortretenden Figuren ansehen möchte. Ein eben so schöner Erfolg hat sich am 21. und 22. Junius gezeigt, wo correspondirende Beobachtungen in Berlin zum ersten Male mit einem dem hiesigen ähnlichen, obwohl kleineren Apparate von Hrn. Prof. Encke, unter Beistand von den HH. Poggendorff, Mädler und

Wolfers angestellt wurden. Auch dort waren keine anderen Anomalien, als die hier beobachteten, aber diese fast treu copirt, und eben dasselbe zeigten die von Hrn. Sartorius diefsmal in Frankfurt am Main gemachten Beobachtungen. Diese Resultate können bereits als eine schöne Frucht der verabredeten Beobachtungen angesehen werden, da daraus auf das Klarste hervorgeht, dafs kleinere und gröfsere Anomalien der Magnetnadel, die zuweilen in ziemlich kurzen Fristen wechseln, nicht locale, sondern kräftige, weithin wirkende Ursachen haben müssen, was man in Beziehung auf sehr grofse, mit Nordlichtern in Verbindung stehenden Unregelmäfsigkeiten auch schon früher bemerkt hatte. So wie in Zukunft die Theilnahme an diesen verabredeten Beobachtungen mit den eben so scharfen als bequemen Apparaten sich immer weiter ausbreiten wird, wozu schon die schönsten Aussichten vorhanden sind, wird es nicht fehlen, dafs wir über diese höchst merkwürdigen und räthselhaften Erscheinungen umfassende Aufklärungen erhalten.

Uebrigens werden hier solche Beobachtungen auch aufser den bestimmten Zeiten häufig gemacht, wobei zuweilen ganz auffallende Anomalien vorgekommen sind. So nahm z. B. am 14. Januar Abends zwischen 8 und 9 Uhr die Declination innerhalb Einer Viertelstunde um 13 Minuten mit gröfster Regelmäfsigkeit ab, und kehrte dann allmälig auf ihren vorigen Stand zurück. Dergleichen Wahrnehmungen können indefs keine weiteren Resultate geben, da ohne Verabredung correspondirende Beobachtungen höchst selten zu erwarten sind.

Von Zeit zu Zeit wird in dem hiesigen magnetischen Observatorium auch die Bestimmung der absoluten Intensität des Erdmagnetismus wiederholt werden. Da, um diese Operation mit gröfster Schärfe auszuführen, erst verschiedene Vorkehrungen getroffen werden mufsten, so hat sie das erste Mal erst im Julius gemacht werden können. Drei Bestimmungen mit verschiedenen Stäben gaben:

17. Julius	1,7743
20.	-	1,7740
21.	-	1,7761

als Werth der horizontalen Kraft, wobei, wie bei den früheren Bestimmungen, mit kleineren Stäben, deren geringe Verschiedenheit von den gegenwärtigen man mit Vergnügen bemerken wird, die Zeitsecunde, das Millimeter und das Milligramm als Einheiten zum Grunde liegen.

Eben so, wie mit dem früheren in der Sternwarte aufgestellten Apparate, hat man nun auch mit dem gegenwärtigen im magnetischen Observatorium Vorrichtungen zu elektro-magnetischen Versuchen und Messungen verbunden. Der aufgehängte Magnetstab ist von einem aus 200 Umwindungen bestehenden Multiplicator umgeben, dessen Construction die Anwendung von nicht besponnenem Draht erlaubt; die Drahtlänge beträgt 1100 Fuſs. Mit Hülfe eines sehr einfach construirten Commutators kann der Beobachter, ohne sein Auge vom Fernrohr zu entfernen, jeden Augenblick die Richtung des Galvanischen Stroms umkehren, oder den Strom ganz unterbrechen.

Wir können hierbei eine mit den beschriebenen Einrichtungen in genauer Verbindung stehende groſsartige und bisher in ihrer Art einzige Anlage nicht unerwähnt lassen, die wir unserem Hrn. Prof. Weber verdanken. Dieser hatte bereits im vorigen Jahre von dem physikalischen Cabinet aus über die Häuser der Stadt hin bis zur Sternwarte eine doppelte Drahtverbindung geführt, welche gegenwärtig von der Sternwarte bis zum magnetischen Observatorium fortgesetzt ist. Dadurch bildet sich eine groſse Galvanische Kette, worin der Galvanische Strom, die an beiden Endpunkten befindlichen Multiplicatoren mitgerechnet, eine Drahtlänge von fast Neuntausend Fuſs zu durchlaufen hat. Der Draht der Kette ist gröſstentheils Kupferdraht von der im Handel mit 3 bezeichneten Nummer, wovon eine Länge von einem Me-

ter acht Gramm wiegt; der Draht des Multiplicators im magnetischen Observatorium ist übersilberter Kupferdraht No. 14, wovon auf ein Gramm 2,6 Meter kommen. Diese Anlage ist ganz dazu geeignet, zu einer Menge der interessantesten Versuche Gelegenheit zu geben. Man bemerkt nicht ohne Bewunderung, wie ein einziges Plattenpaar, am andern Ende hineingebracht, augenblicklich dem Magnetstabe eine Bewegung ertheilt, die zu einem Ausschlage von weit über tausend Skalentheile ansteigt; noch auffallender aber findet man wenigstens anfangs, dafs ein Plattenpaar von sehr geringer Gröfse, z. B. Einem Zoll im Durchmesser, und unter Anwendung von blofsem Brunnen- oder selbst destillirten Wasser eine nicht viel kleinere Wirkung hervorbringt, als ein sehr grofses Plattenpaar mit starker Säure. Und doch ist dieser Umstand bei näherer Ueberlegung ganz in der Ordnung, und dient nur zu neuer Bestätigung der schönen zuerst von Ohm aufgestellten Theorie. Bei Vermehrung der Anzahl der Plattenpaare wächst hingegen die Wirkung, und zwar dieser beinahe proportional. Die Leichtigkeit und Sicherheit, womit man durch den Commutator die Richtung des Stroms und die davon abhängige Bewegung der Nadel beherrscht, hatte schon im vorigen Jahre Versuche einer Anwendung zu telegraphischen Signalisirungen veranlafst, die auch mit ganzen Wörtern und kleinen Phrasen auf das Vollkommenste gelangen. Es leidet keinen Zweifel, dafs es möglich seyn würde, auf ähnliche Weise eine unmittelbare telegraphische Verbindung zwischen zweien eine beträchtliche Anzahl von Meilen von einander entfernten Oertern einzurichten; allein es kann natürlich hier nicht der Ort seyn, Ideen über diesen Gegenstand weiter zu entwickeln.

Zusatz. In der Voraussetzung, dafs es dem in obiger Anzeige ausgesprochenen Wunsche um Theilnahme der

Physiker an den correspondirenden Beobachtungen der Declinationsveränderungen nur förderlich seyn könne, wollen wir hier in wenigen Worten das Verfahren angeben, dessen sich Hr. Hofrath Gaufs bedient, um für einen festgesetzten Zeitpunkt die relative Declination mit Genauigkeit zu bestimmen. Man mufs sich dabei erinnern, dafs man bei Anwendung des S. 562 erwähnten Apparats das vom Spiegel des Magnetstabes reflectirte Bild einer willkührlichen Skale mit einem festliegenden Fernrohr betrachtet, und dafs dieses Bild fast unausgesetzt in kleinen Schwingungen begriffen ist. Gesetzt nun, es sey die Declination für $0^h 10'$ zu bestimmen. Wollte man dafür den Theilstrich nehmen, der in diesem Zeitpunkte vom Mittelfaden des Fernrohrs gedeckt wird, so würde man offenbar nur die relative Lage des Magnetstabes, nicht aber die des magnetischen Meridians erhalten, da man nicht weifs, ob und wie viel die erstere in dem Momente der Beobachtung von letzterer abweicht. Die Beobachtung der beiden Gränzpunkte einer Oscillation könnte nur in dem Falle, dafs der Meridian sich innerhalb einer kurzen Zeit nicht verschöbe, zum Ziele führen; änderte er seine Lage während der Dauer einer Oscillation, so würde sich zwar, wenn diefs mit gleichförmiger Geschwindigkeit geschähe, aus jenen Gränzpunkten und den zugehörigen Zeitmomenten ergeben, welcher Punkt der Skale dem Meridian entsprach und in welchem Moment er unter dem Faden des Fernrohrs befindlich war, allein dieser Moment würde nicht derjenige seyn, für welchen man die Lage des Meridian zu bestimmen beabsichtigte, und überdiefs hätte auch die Beobachtung der Momente der gröfsten Ablenkung, wegen der langsamen Bewegung der Nadel an den Gränzen ihrer Oscillation, keine grofse Genauigkeit.

Alle diese Uebelstände sind bei der Methode des Hrn. Hofr. Gaufs vermieden. Sie setzt nur voraus, dafs die Dauer der Oscillation und deren Amplitude (d. h.

der Abstand der Magnetnadel zur Zeit ihrer gröfsten Ablenkung von der Lage, welche der Meridian in jenem Augenblick besitzt) während der Beobachtung unverändert bleibe, dafs der magnetische Meridian seine Lage mit gleichförmiger Bewegung ändere, und dafs man die Dauer einer Oscillation zuvor mit Genauigkeit ermittelt habe. Gesetzt, diese Dauer (d. h. die Dauer einer sogenannten Doppelschwingung) betrage 28″, so besteht diese Methode, um z. B. für $0^h\,10'$ die relative Declination zu finden, darin, dafs man in den Momenten $0^h\,10' - 7''$ und $0^h\,10' + 7''$ beobachte; das arithmetische Mittel aus den in diesen beiden Momenten gemachten Ablesungen giebt dann den Punkt der Skale, welcher für den Moment $0^h\,10'$ nicht der Lage der Nadel, sondern, worauf es hier allein ankommt, der relativen Lage des magnetischen Meridians entspricht.

Worauf diese Beobachtungsweise beruht, ist leicht zu ersehen. Gesetzt es werde die Dauer einer Oscillation (Doppelschwingung) $=1$ angenommen, und man wolle die Declination für die Zeit t bestimmen [1]). Man wird alsdann beobachten zu den Momenten $t-\frac{1}{4}$ und $t+\frac{1}{4}$. Bezeichnet man nun mit a und a' die Punkte der Skale, welche man in diesen Momenten unter dem Mittelfaden des Fernrohrs antrifft, mit x und x' die unbekannten Punkte, welche der Lage des magnetischen Meridians zu denselben Momenten entsprechen, und mit c die constante aber zu kennen überflüssige Anzahl von Skalentheilen, welche die Amplitude (im obigen Sinne genommen) der Oscillation umfafst, so hat man offenbar, da die Schwingungen sehr klein sind, zur Bestimmung von $\frac{1}{2}(x+x')$, welches die relative Lage des Meridians zur Zeit t ist, die beiden Gleichungen:

$$a = x + c \sin 2\pi(t-\tfrac{1}{4})$$
$$a' = x' + c \sin 2\pi(t+\tfrac{1}{4})$$

1) Gezählt, der Einfachheit wegen, vom Momente eines früheren Meridiandurchgangs der Nadel.

dafs heifst:

$$a = x - c \cos 2\pi t$$
$$a' = x' + c \cos 2\pi t$$

woraus $\frac{1}{2}(x+x')=\frac{1}{2}(a+a')$. Durch diese Methode findet man demnach die relative Lage des magnetischen Meridians für einen Zeitpunkt, da die Magnetnadel nicht in diesem Meridian befindlich ist.

Es mufs hier noch hinzugefügt werden, dafs Hr. Hofr. Gaufs sich zur Bestimmung der relativen Declination für z. B. den Moment $0^h 10'$, nicht mit zwei solchen Beobachtungen begnügt, sondern ähnliche Beobachtungen auch vor und nach den Momenten $0^h 8'$, $0^h 9'$, $0^h 11'$, $0^h 12'$ anstellt, und aus sämmtlichen fünf Paaren von Beobachtungen das Mittel nimmt, welches dann die Declination für den Moment $0^h 10'$ darstellt. Beschränkt man sich demnach nur darauf, die Declinationsveränderungen von 10 zu 10 Minuten bestimmen zu wollen, so kommen 60 Ablesungen auf die Stunde, oder 2640 auf den von Hrn. v. Humboldt festgesetzten Zeitraum von 44 Stunden.

P.

LII. *Vorläufige Notiz über das Verhalten der atmosphärischen Luft und des Wassers bei der Oxydation der Metalle. Aus einem Schreiben des Hrn. Prof. P. A. v. Bonsdorff an den Herausgeber.*

Helsingfors, 17. Juli 1834.

— Im letzten Winter bin ich mit einer Untersuchung über das Verhalten der atmosphärischen Luft und des Wassers bei der Oxydation der Metalle beschäftigt gewesen. Die Untersuchung ist freilich noch nicht beendigt oder nach Wunsch ausgeführt; doch will ich hier vorläufig die bis jetzt gefundenen Hauptresultate mittheilen.

1) Bei gewöhnlicher Temperatur wird kein Metall in trockner (wasserfreier) atmosphärischer Luft oxydirt. Selbst Kalium hält sich in dieser mit reiner metallischer Oberfläche.

2) Die Bildung der Suboxyde von Arsenik, Blei und Zink geschieht nur durch den Einfluſs des in der atmosphärischen Luft vorhandenen Wassergases. Das Wasser geht dabei aber nicht mit in die Verbindung ein, sondern bringt nur die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Metallen zu Wege. Ist die Luft mit Wasserdampf gesättigt, so bilden sich die Suboxyde der genannten Metalle sehr schleunig, besonders bei etwas erhöhter Temperatur. Gepülvertes Arsenikmetall wird z. B. bei 30 bis 40° C. in etlichen Stunden in Suboxyd übergeführt.

3) Kupfer, Wismuth, Zinn, Kadmium, Nickel, Mangan, und, was man vielleicht nicht vermuthen würde, selbst Eisen werden in einer mit Feuchtigkeit gesättigten atmosphärischen Luft gar nicht oxydirt, sondern behalten ihren Metallglanz unverändert.

4) In Berührung mit atmosphärischer Luft und Wasser im flüssigen Zustande wird Arsenik in arsenige Säure, Blei, Zink und Eisen aber in Hydrate verwandelt.

5) Metallisches Blei wird sehr leicht und beinahe augenblicklich von lufthaltigem Wasser oxydirt, von luftfreiem Wasser aber durchaus nicht, auch nicht von Wasser, welches Säuren, Alkalien oder Salze in unendlich kleinen Quantitäten enthält.

LIII. *Ueber die Zusammensetzung der Hippursäure.*

Nach einer neueren Analyse, welche Hr. Prof. Liebig mit den jetzigen vervollkommneten Apparaten angestellt hat, besteht die Hippursäure aus:

			100 Theile.
18 Atomen	Kohlenstoff	1375,866	60,7392
18 -	Wasserstoff	112,316	4,9588
2 -	Stickstoff	177,036	7,8518
6 -	Sauerstoff	600,000	26,4502
		2265,218.	

Die Analyse des Silbersalzes führte zu folgenden Resultaten:

0,500 hippursaures Silberoxyd lieferten	0,183	Metall
0,558 - - -	0,200	-
1,058	0,383	Metall.

Diefs giebt für das Atomgewicht die Zahl 2279, ... und in 100 Theilen:

61,09	Säure
38,91	Silberoxyd
100,00.	

Die früher analysirten Blei- und Kalksalze enthalten eine gewisse Menge Wasser, welches bei 100° nicht ausgetrieben wird.

Giefsen, den 18. August 1834.

LIV. *Phosphorsaurer Kalk in den Zähnen, und Kieselerde in dem Panzer von Infusorien.*

(Aus Ehrenberg's Abhandlung: Organisation in der Richtung des kleinsten Raums. Dritte Abtheilung. Denkschriften der Königl Academie zu Berlin für 1833.)

1) Ich hatte in diesem Vorsommer Gelegenheit gan: aufserordentlich grofse Mengen des Brachionus urceolari in Gläsern zu erziehen, so dafs dieselben eine mehrer Linien dicke Haut bildeten, und, Monaden ausgenommer fast ganz rein, ohne alle fremde Beimischung waren. Ic sammelte davon durch wiederholtes Abnehmen der Obe

fläche mit einer Feder fast ein volles Uhrglas, das beim Eintrocknen einen dicken Ueberzug bekam. Chemische Versuche mit diesen Milliarden *einer* Species von Räderthieren, welche, um sicherer zu gehen, auf meine Bitte H. Rose anstellte, ergaben, nach Verbrennen der Kruste in einem Platintiegelchen, eine ganz unläugbare Anzeige von phosphorsaurem Kalk. Die Asche löste sich nämlich ohne sichtliches Aufbrausen in einem Tropfen Salpetersäure auf, und in der Auflösung wurde durch Ammoniak ein starker Niederschlag erzeugt. Da in diesen Thieren beim Druck zwischen geschliffenen Glasplatten unter dem Mikroskope die Zähne als härteste Körpertheile erkannt werden, so ist es allerdings wahrscheinlich, dafs diese Zähne den phosphorsauren Kalk enthielten, wie andere Zähne. Noch directere chemische Versuche unter dem Mikroskope habe ich oft, aber nie mit so deutlichem Erfolge angestellt.

2) Hr. Apotheker Kützing in Dessau hat neuerlich die sehr interessante Entdeckung gemacht, dafs der Panzer gewisser kleiner Infusorien, die man bisher fälschlich unter die Algen zählte, als der Frustulia splendens, fulva, maculata und acuminata, der Melosira varians und nummuloides, des Achnanthes brevipes, so wie der Exilaria crystallina und fasciculata seines in der (von v. Schlechtendal herausgegebenen botanischen Zeitschrift) Linnaea gegebenen Verzeichnisses der Diatomeen durch Glühen nicht zerstört und durch keine Säure angegriffen werden, und dafs, wenn er sie mit Soda vor dem Löthrohr schmolz, eine Glaskugel entstand. Ich habe diesen interessanten Versuch mit Synedra Ulna, Navicula fulva, gracilis, Amphora, amphisbaena und Zebra, so wie mit Fragilaria rhabdosoma, Gomphonema truncatum und Cocconema Cistula (= Frust. fulva et maculata K.), ferner mit Achnanthes longipes, Bacillaria paradoxa, Gaillonella lineata (Melosira Kützing), Schizonema balticum und Cocconema Boeckii, welche letztere fünf Formen ich aus der Ostsee in Weingeist aufbewahrt zur Hand hatte, wiederholt, und rücksichtlich der Unzerstörbarkeit des Panzers durch Glühen auf Platinblech und durch Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure vollkommen bestätigt gefunden. Von der Unzerstörbarkeit der geglühten Stäbchen durch Säuren hat sich mit mir auch Hr. Prof. H. Rose überzeugt, woraus sich auf ihre Bildung aus Kieselerde mit Hrn. Kützing

allerdings schliefsen läfst, obschon mir nicht genug davon zur Hand war, um es mit Soda vor dem Löthrohre zu prüfen. Die Asche, unter das Mikroskop gebracht, zeigt jene so regelmäfsigen Formen äufserlich unversehrt, nur innerlich ihres thierischen, färbenden Inhalts beraubt.

LV. *Ueber das Fluor; von Hrn. Aimé.*

Nach **Berzelius** wird das Kautschuck von Chlorgas, schwefliger Säure, Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Ammoniak u. s. w. nicht angegriffen. Mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, verkohlt es sich innerhalb 14 Tagen bis 3 Wochen nicht; von Salpetersäure wird es kalt nur schwach gegelbt, von Alkalien nicht aufgelöst. **Faraday** kochte das Kautschuck mit einer Aetzkalilauge, die so concentrirt war, dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur gestand, aber dennoch löste es sich nicht darin auf, sondern schwoll blofs an den Rändern etwas auf.

Aus den Versuchen, die über das Fluor angestellt worden sind, geht hervor, dafs dieses dem Chlor analog ist; interessant war es daher zu versuchen, ob das Kautschuck wohl zur Aufbewahrung des Fluors dienen könne. Der Versuch war leicht mit Fluorsilber gemacht, da dieses in der Kälte vom Chlor zersetzt wird. Ich nahm einen tubulirten Glaskolben, dessen Inneres mit einer Kautschuckschicht bekleidet war, brachte recht trocknes Fluorsilber hinein, und liefs dann sehr gut getrocknetes Chlorgas hinzutreten. Das Fluorsilber ward zersetzt. Ich unterbrach die Operation, als ich Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure im Kolben erblickte. Da, wo das Fluorsilber lag, war das Kautschuck stark verkohlt. Mithin wird das Kautschuck, welches den kräftigsten Agentien widersteht, vom Fluor zersetzt. Diese Thatsache ist bemerkenswerth, da sie einen Beweis davon ablegt, dafs die Verwandtschaft des Fluors die einer grofsen Anzahl anderer Körper übertrifft. (*Ann. de chim. et de phys. T. LV p.* 443.)

1834. ANNALEN №. 37
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXII.

LVI. *Untersuchung über die Eigenschaften des Tellurs; von J. J. Berzelius.*

(Schluſs der Seite 32 abgebrochenen Abhandlung.)

Tellursaure Salze.

Die Verwandtschaft der Tellursäure zu den Salzbasen ist sehr schwach. Sie wird von diesen durch die meisten der anderen Säuren vollständig getrennt. Nur bei einer gewissen Temperatur, bei welcher sie in ihre gelbe unlösliche Modification übergeht, zeigt sie einige stärkere Verwandtschaft. Selbst durch Essigsäure werden ihre Salze mit alkalischer Base zersetzt, wenn sie zu der Auflösung im Ueberschuſs hinzugefügt wird. Ohne Hülfe der Wärme kann die Tellursäure nicht zu einem neutralen Salze vermittelst einer kohlensauren Salzbase gesättigt werden. Die tellursauren Salze schmecken metallisch; sie haben keine Farbe, die von der Säure herrührt; die mit alkalischer Base sind im Wasser löslich, und haben, mit wenigen Ausnahmen, eine Neigung, sich durch Abdunstung in durchscheinende, gummiartige Massen zu verwandeln, die auseinanderbersten, und die in der Wärme ihr Wasser verlieren, und dadurch weiſs und undurchsichtig werden. Sie lösen sich dann sehr langsam in kaltem Wasser auf. Die Verbindungen der Tellursäure mit den alkalischen Erdarten sind so schwer löslich, daſs sie niedergeschlagen werden können; sie sind indessen nicht unlöslich, sondern werden in geringer Menge vom Wasser aufgelöst, weniger die neutralen, mehr die mit einem Ueberschuſs von Säure. Die Salze der Tellursäure mit den eigentlichen Erden und den Metalloxyden sind im Allgemeinen beinahe unlöslich, indessen weiſs ich nicht, ob

nicht beim Auswaschen eine Spur davon vom Waschwasser aufgenommen wird. Im Allgemeinen rührt diefs wohl von der Eigenschaft her, dafs sie vom Wasser in basische Verbindungen zersetzt werden, während das Wasser eine an Säure reichere Verbindung auflöst. Mehre von diesen Salzen behalten chemisch gebundenes Wasser bei Temperaturen, bei welchen dasselbe aus Salzen stärkerer Säuren verjagt werden kann.

Die Eigenschaften, durch welche der Tellurgehalt dieser Salze erkannt werden kann, oder die, welche ihnen durch den Gehalt des Tellurs angehören, sind, auf nassem Wege, dafs sie, in starker Salzsäure aufgelöst und mit einem schwefligsauren Salze vermischt und erwärmt, metallisches Tellur fallen lassen, während die Flüssigkeit dadurch schwarz wird; und auf trocknem Wege, dafs sie bei der Reduction vermittelst Kohle und eines feuerbeständigen Alkali's eine Masse geben, die das Wasser weinroth färbt. Diefs glückt indessen nicht bei einigen tellursauren Salzen, wie z. B. vom Silber, Zink u. s. w., hervorzubringen. Bei diesen erkennt man die Gegenwart des Tellurs, wenn sie allein vor dem Löthrohr auf Kohle zu Tellurmetallen reducirt werden, was sehr leicht gelingt, und wobei bisweilen eine schwache Detonation stattfindet. Das geschmolzene Tellurmetall giebt, nachdem es in einer offenen Glasröhre geröstet worden ist, ein weifses Sublimat von telluriger Säure, die an ihren Eigenschaften erkannt werden kann [1]). Die tellursauren Salze detoniren auf glühender Kohle, aber schwach und oft unmerklich. Sie unterscheiden sich von den tellurigsauren Salzen dadurch, dafs sie sich in Salzsäure auflösen, ohne dieselbe gelb zu färben, dafs diese Lösung verdünnt werden kann, ohne gefällt zu werden, und dafs sie in der Wärme Chlor entwickelt und gelb wird, worauf sie durch hinzugesetztes Wasser mit weifser Farbe niedergeschlagen wird, wenn der Ueberschufs der Salz-

1) Man vergleiche: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, S. 110.

säure nicht zu grofs gewesen ist. Die mit alkalischer Base werden nicht durch Galläpfelaufgufs gefällt.

Die Tellursäure giebt Verbindungen in einer grofsen Anzahl von Sättigungsgraden, basische, neutrale und saure von zwei Graden. Die Base vermehrt sich, wie bei den schwefelsauren Salzen bis zu $1\frac{1}{2}$ und 3 Mal, und die Säure in den sauren Salzen bis zu 2 bis 4 Mal der Menge, die in der neutralen Verbindung enthalten ist. Die neutralen tellursauren Salze mit alkalischer Base schmecken kaustisch alkalisch; selbst die zweifach tellursauren schmecken und reagiren noch alkalisch. Sowohl in diesem Umstande, als auch in der Anzahl und Art von Verbindungsgraden gleicht die Tellursäure der Borsäure [1]). Endlich mufs ich noch anführen, dafs es auch Salze von der Modification *a* giebt, und dafs diese sich durch Unlöslichkeit in Wasser und in verdünnten Säuren und Alkalien auszeichnen.

Tellursaures Kali. Wenn man gepülverte Tellursäure oder eine concentrirte Auflösung derselben mit Alkali sättigt, und dieses im Ueberschufs hinzufügt, es mag kaustisch oder kohlensauer seyn, so entsteht ein weiches, schlüpfriges Coagulum, das bei gelinder Wärme schmilzt. Es ist diefs die neutrale Verbindung, welche, wie diefs bei den Salzen der metallischen Säuren gewöhnlich ist, in einer Flüssigkeit, die einen Ueberschufs von Alkali enthält, schwerlöslich ist. Gebraucht man hierzu kaustisches, und nicht zu sehr verdünntes Kali, so löst sich in der Wärme das schlüpfrige, milchweifse Salz auf, und läfst man es dann langsam bis zu einer Temperatur von 0° abkühlen, so schiefst darauf das neutrale Salz so voll-

1) Es ist eine allgemeine Annahme, dafs der Borax eine neutrale Verbindung der Borsäure sey. Ich habe indessen gefunden, dafs derselbe beim Kochen Kohlensäure aus kohlensaurem Natron entwickelt, und dafs ein krystallisirtes Salz, aus $\dot{N}a\dddot{B}$ bestehend, erhalten werden kann. Diefs schmeckt kaustisch alkalisch. Ich werde künftig diefs beschreiben.

ständig an, dafs die Mutterlauge kaum mehr durch Alkohol getrübt wird. Das Salz bildet Gruppen von zusammengewachsenen Prismen, welche unter dem Mikroskope sich als dreiseitig, schief mit einer dreiseitigen Fläche abgestumpft zeigen. Dieses Salz ist im Alkohol unlöslich, und kann daher von der Mutterlauge mit Alkohol abgewaschen werden. Ist daher das angewandte Alkali nicht concentrirt genug, um das Salz zur Krystallisation zu bringen, so kann man es mit Alkohol fällen. Wenn man nach und nach nicht allzuviel zusetzt, so fällt das Salz als ölige Tropfen nieder, die sich auf dem Boden sammeln, und dort zu einem Haufwerk von prismatischen Krystallen anschiefsen. Mit mehr Alkohol erhält man das Salz in körnigen Krystallen. Dasselbe findet bisweilen durch Abkühlung aus einer alkalischen Lösung statt. Das Salz ist leicht im Wasser löslich; wird diese Lösung bei gelinder Wärme abgedunstet, so erhält man eine durchscheinende, gesprungene, gummiartige Masse, die sich wiederum im Wasser leicht löst. Von dieser Art erhält man das Salz immer, wenn man 1 Atomgewicht Tellursäure und 1 Atomgewicht kohlensauren Kalis zusammen im Wasser auflöst und bis zur Trocknifs einkocht. Wird das Salz im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft, so bleibt es als eine Krystallrinde auf dem Glase zurück, welche bald anfängt an der Luft feucht zu werden, ohne doch zu zerfliefsen. Es bildet sich nämlich kohlensaures Kali, das feucht wird, und ein zweifach tellursaures Salz. Das krystallisirte Salz enthält Krystallwasser, dessen Menge schwer mit Genauigkeit zu bestimmen ist, weil die letzte Quantität davon hartnäckig zurückbleibt, und mit den ersten Quantitäten auch Sauerstoff fortgeht. Ich habe 23,75 Proc. in dem prismatisch angeschossenen gefunden, was 5 Atomen sehr nahe kommt; die berechnete Menge wäre 24,95. In jedem Falle ist es so viel mehr als 4 Atome, dafs man leicht einsieht, dafs diefs nicht das rechte Verhältnifs seyn kann. Das von seinem Krystallwasser be-

freite Salz war zu einer weiſsen, im Wasser leicht löslichen Masse zusammengebacken.

Zweifach tellursaures Kali. Dieſs Salz wird gebildet, wenn kohlensaures Kali, ohne Hülfe von Wärme mit Tellursäure versetzt wird. Sicherer erhält man indessen dasselbe, wenn 2 Atomgewichte wasserhaltiger Tellursäure und 1 Atomgewicht kohlensaures Kali zusammen in etwas kochendem Wasser aufgelöst werden, und man die Flüssigkeit erkalten läſst, wobei das meiste Salz sich als eine Art von feinverfilztem Anschuſs absetzt, der nach dem Trocknen einer weiſsen Erde ähnlich ist. Wenn die Mutterlauge dem freiwilligen Verdunsten überlassen wird, so setzt sich noch mehr davon ab, das ein mehr krystallinisches Ansehen hat; die Form der Krystalle kann indessen durchaus nicht bestimmt werden. Dieſs Salz kann auch erhalten werden, wenn man das neutrale Salz in einem lose bedeckten Gefäſse Kohlensäure aus der Luft anziehen läſst, worauf es zu harten Körnern, die aus kleinen Krystallen zusammengesetzt sind, anschieſst. Dieses Salz schmeckt metallisch und etwas alkalisch, und reagirt alkalisch. Es ist in kaltem Wasser schwerlöslich, wird aber in bedeutend gröſserer Menge von kochendem als von kaltem Wasser aufgelöst. Wenn diese kochendheiſse, gesättigte Auflösung im Wasserbade bis zur Trockniſs abgedampft wird, so schieſst dabei nichts an, sondern das Salz trocknet zu einer weiſsen an den Kanten gummiartigen Masse ein. Die durch's Erkalten angeschossenen Krystalle enthalten 13,9 Proc. Wasser, was 4 Atome ausmacht. Wird das Salz erhitzt, bis daſs dieſs fortgegangen ist, so wird es gelb schon bei einer Temperatur, die noch nicht bis zum Glühen reicht, und geht in ein vierfach tellursaures Salz von der Modification *a* über, das nicht mehr von Wasser oder verdünnten Säuren gelöst wird. Das Wasser zieht aus der gelbgewordenen Masse eine Portion vom neugebildeten neutralen Salze aus.

Wenn neutrales tellursaures Kali mit einer Säure in geringerer Menge als nöthig ist, um das ganze Salz zu

zersetzen, gemengt wird, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher das so eben beschriebene Salz ist; wenn aber so viel Säure hinzugefügt wird, dafs die Flüssigkeit schwach sauer reagirt, so entsteht ein saureres Salz, von welchem sogleich geredet werden soll; und wenn noch mehr Säure hinzugethan wird, so klärt sich die Flüssigkeit wiederum, und das tellursaure Salz ist nun vollständig zersetzt. Ist diese Säure Essigsäure, und wird die Auflösung abgedampft, so trübt sie sich wiederum durch saures tellursaures Salz, das sich niederzuschlagen anfängt, und wenn die Salzmasse bei +80° oder 100° C. getrocknet und stehen gelassen wird, bis sich aus ihr noch Essigsäure, durch den Geruch erkennbar, entwickelt, so hat die Tellursäure wiederum Base bis zum zweifach tellursauren Salze aufgenommen, das zurückbleibt, wenn das essigsaure Salz mit Alkohol von 0,85 ausgezogen wird.

Vierfach tellursaures Kali. Dieses Salz wird gebildet entweder wenn Tellursäure und kohlensaures Kali in vorher abgewogenen Mengen zusammen in kochendem Wasser aufgelöst werden und man die Auflösung erkalten läfst, wobei es dem Ansehen nach dem vorigen Salze gleich anschiefst, oder wenn eine gesättigte Auflösung von zweifach tellursaurem Kali mit etwas Salpetersäure gemengt wird, so lange noch ein Niederschlag sich bildet, der dieses Salz ist. Es ist nicht unlöslich im Wasser; daher löst sich das zuerst gebildete wiederum auf, wenn die Flüssigkeit umgeschüttelt wird. Nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen, ist es lose und locker. Die leichteste Art diese Salze zu bereiten, ist, tellurige Säure mit Salpeter zu schmelzen bei einer Temperatur, die ein anfangendes dunkles Rothglühen nicht überschreitet, das Salz in Wasser zu lösen und Salpetersäure hinzuzusetzen, so dafs die Flüssigkeit schwach aber deutlich auf freie Säure reagirt, und den Niederschlag einige Stunden damit zu maceriren, worauf man ihn abfiltrirt und mit kaltem Wasser wäscht, wobei indessen etwas aufgelöst wird. Dieses Salz enthält chemisch gebundenes Wasser, wo-

von das meiste beim Erhitzen fortgeht, ohne dafs das Salz seine Farbe verändert; aber die letzte Portion kann nicht verjagt werden, ohne dafs die Farbe nicht gelb wird, und dann enthält das Salz Tellursäure von der Modification *a*. Bei einer Analyse von diesem Salze, das durch Fällung aus einer Auflösung von Salpeter erhalten worden war, der lange mit telluriger Säure geschmolzen worden war, ohne in's Glühen gekommen zu seyn, verlor das Salz $7\frac{1}{2}$ Proc. Wasser, ohne gelb zu werden. Wurde das Salz noch stärker erhitzt, so gab es noch etwas Wasser und wurde gelb; es entwickelte sich aber zugleich auch etwas Sauerstoffgas. Das Salz gab bei der Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.
Vierfach tellursaures Kali	84,64	84,41
Sauerstoffgas	7,71	7,34
Wasser	7,65	8,25

Das berechnete Resultat ist von der Formel $\dot{K}\ddot{T}e^4 + 4\dot{H}$. Man sieht leicht ein, dafs beim Versuch etwas Wasser mit dem Sauerstoffgas fortgegangen ist, wodurch dieses etwas gröfser und der Wassergehalt etwas geringer wurde, als nach der Berechnung. Bei der Zersetzung durch's Glühen dauert die Sauerstoffgasentwicklung noch lange fort, und es ist kaum möglich in Glasgefäfsen über der Spirituslampe die Tellursäure darin vollständig zu zersetzen; in einem Platintiegel indessen geht es leicht.

Wenn man dieses Salz aus abgewogenen Mengen bereitet, die in kochendem Wasser aufgelöst, und nachher im Wasserbade bis zur Trocknifs abgedunstet werden, so bleibt ein Theil des Salzes vollkommen unlöslich in kochendem Wasser zurück, ist aber löslich in Säuren; und diefs erneuert sich jedesmal, wenn die Lösung des Salzes auf diese Weise bis zur Trocknifs abgedunstet wird. Dieses weifse pulverförmige Salz hat

eine mit dem vorhergehenden gleiche Zusammensetzung [1]). Es hält das Wasser mit einer grofsen Kraft zurück, so dafs es dasselbe erst bei einer aufserordentlich hohen Temperatur entläfst, wobei das Salz in die gelbe Modification übergeht.

Eben so habe ich gefunden, dafs wenn das Salz aus abgewogenen Quantitäten bereitet wird, welche in kochendem Wasser aufgelöst werden, man die Verbindung anschiefsen läfst und die Mutterlauge von Neuem zum Anschiefsen abdunstet u. s. w. endlich eine kleine Menge Mutterlauge übrig bleibt, in welcher man freie Tellursäure findet, deren Menge bei einem Versuche bis zu einem halben Atomgewicht ging, und überdiefs noch kalihaltig war. Dieser Umstand scheint davon herzurühren, dafs reines Wasser eine ähnliche zersetzende Wirkung auf dieses schwerlösliche Quadritellurat ausübt, wie auf das, von dem ich weiter unten reden werde, so dafs bei der ersten Krystallisation eine Portion Bitellurat sich zugleich absetzt, damit eine grofse Menge Quadritellurat aufgelöst in einem Ueberschufs von Säure bleibt. Diefs findet nicht bei einer Auflösung statt, die andere Salze aufgelöst enthält, in welchen das Quadritellurat beinahe ganz unlöslich ist.

Tellurige Säure mit Salpeter geschmolzen. Ich habe schon im Vorhergehenden von dem gelben Kalisalze geredet, welches man erhält, wenn tellurige Säure lange mit Salpeter bei einer Temperatur erhitzt wird, die kaum bis zum sichtbaren Glühen steigt. Wird die Hitze fortgesetzt, nachdem die tellurige Säure oxydirt worden ist, und wird nach und nach feingeriebenes Bicarbonat von Kali in kleinen Mengen hinzugesetzt, so lange als noch ein Brausen entsteht, so löst sich das gelbe Quadri-

1) Hierbei mufs ich erinnern, dafs wenn die angewandte Tellursäure nicht ganz frei von telluriger Säure gewesen war, man eine mechanische Einmengung der letzteren erhält, welche beim Kochen unlöslich wird.

tellurat nach und nach, und das Salz wird klar. Nach dem Erkalten löst es sich ganz und gar im Wasser, sowohl im kalten als auch im warmen; es enthält eine Mengung von tellursaurem Kali und Salpeter, oder richtiger von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali. Es ist indessen nie ganz vom tellurigsauren Kali frei, dessen Menge um desto gröfser ist, je höher die Temperatur ging. Wenn die Flüssigkeit mit einem Baryterdesalz gefällt wird, am besten nach einem Zusatz von etwas Ammoniak, so erhält man auf diese Weise tellursaure Baryterde, aus welcher die Tellursäure mit den geringsten Kosten bereitet werden kann.

Wenn die tellurige Säure und Salpeter zusammengeschmolzen werden, bis dafs die tellurige Säure sich im Salpeter zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst hat, so erhält man nicht mehr ein neutrales Salz, sondern die geschmolzene Mengung enthält zweifach tellursaures Kali, gemengt mit salpetrigsaurem und salpetersaurem Kali. Diese Mengung löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, aber sie setzt in kochendem Wasser Bitellurat als ein weifses körniges Pulver ab, das unlöslich in der kochenden salpeterhaltigen Flüssigkeit, aber auflöslich in reinem kochenden Wasser ist, aus welchem es sich wiederum beim Erkalten absetzt. Auch dieses Salz ist mit telluriger Säure gemengt, und mit desto mehr, je stärker die Hitze war, welcher es beim Schmelzen ausgesetzt war.

Noch eine andere Verbindung erhält man unter gewissen Umständen, die ich indessen nicht mit Sicherheit angeben kann, wenn tellurige Säure mit Salpeter zusammengeschmolzen worden. Diese ist farbenlos, und im Ganzen dasselbe Salz, wie das vorhergehende, aber es löst sich nicht in kochendem Wasser, in Säuren und in Alkalien. Beim Erhitzen giebt es eine sehr geringe Spur von Wasser und wird gelb; es schmilzt darauf und giebt 8 Procent Sauerstoffgas mit Aufbrausen, wobei das Sauer-

stoffgas rauchig wird, wie das durch chlorsaures Kali erhaltene, und zweifach tellurigsaures Kali, in kochendem Wasser und in Säuren löslich, bleibt zurück.

Tellurige Säure mit chlorsaurem Kali. Die tellurige Säure mit chlorsaurem Kali erhitzt, zersetzt dieses Salz. Die Masse wird gelb, es entwickelt sich Sauerstoffgas, und es entsteht das gelbe vierfach tellursaure Salz von der Modification *a*. Dieses Salz bleibt zurück, wenn die Salzmasse mit Wasser ausgewaschen wird. Die Lösung im Wasser enthält aufser Chlorkalium und unzersetztem chlorsauren Kali eine kleine Menge zweifach tellursaures Kali von der Modification *b*.

Tellurigsaures Kali mit Chlor. Wenn ein Strom Chlorgas über trocknes tellurigsaures Kali geleitet wird, so erfolgt bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft keine Veränderung. Aber bei einer sehr gelinden Erwärmung wird die Masse dunkel an Farbe und das Chlorgas wird absorbirt; wenn diefs bis zu einem gewissen Grade erfolgt ist, wird die Masse nicht mehr verändert und die Absorption des Chlorgases hört auf. Nach dem Erkalten ist die Masse citronengelb, und hinterläfst, nach der Behandlung mit Wasser, das gelbe Quadritellurat von der Modification *a* ungelöst.

Dieses gelbe Salz beruht auf einem sehr starken Verwandtschaftsgrad; es wird auch hervorgebracht, wenn das Hydrat der Tellursäure, innig gemengt mit etwas eines Kalisalzes, z. B. mit Salpeter oder mit Chlorkalium, sehr gelinde erwärmt wird; die Hitze braucht lange nicht bis zum Glühen zu steigen. Dieses Salz ist unlöslich in Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und kaustischem Alkali bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, und bei einem mäfsigen Grade der Concentration. Es wird vom schmelzenden Kalihydrat, so wie durch eine lange Digestion bei Kochhitze mit Salpetersäure gelöst; aber in beiden Fällen geht die Modification *a* der Säure in die von *b* über.

Tellursaures Natron. Wenn Tellursäure mit kaustischem Natron gemengt wird, so löst sich die Säure darin auf; wenn aber das Alkali im Ueberschufs ist, und besonders wenn die Mengung gelinde erwärmt wird, so schiefst das neutrale Salz auf der inneren Wand des Gefäfses als krystallinische Körner oder als eine Rinde von Krystallkörnern an. In diesem Zustand ist das Salz nachher sehr schwerlöslich, sowohl im kalten als auch im kochenden Wasser. Ein Theil des Salzes bleibt in der alkalischen Mutterlauge, und kann daraus durch Alkohol gefällt werden. Man erhält es dann ebenfalls in Körnern, die eben so schwerlöslich sind, wie die vorher sich abgesetzten. Das krystallisirte Salz enthält 13,1 Procent Wasser, was 2 Atome ausmacht. Wenn das Salz mit erneuerten Quantitäten von Wasser gekocht wird, so löst es sich auf, und bleibt aufgelöst, wenn nicht ein Ueberschufs von Natron hinzukommt, in welchem Falle es nach und nach in Körnern anschiefst. Wird die Auflösung im Wasserbad abgedampft, so setzt sich nichts ab, und endlich bleibt das Salz als eine gummiartige, weiche, in Wasser lösliche Masse zurück. Wird diese wiederum vollkommen getrocknet, so ist es eben so schwerlöslich wie vorher. Wenn dieses Salz erhitzt wird, bis dafs es sein Krystallwasser verloren hat, wozu eine starke Hitze erfordert wird, welche dem Glühen nahe kommt, so bleibt es weifs von Farbe zurück, auch so lange es heifs ist, aber es ist nun in eine andere Modification übergegangen, und ist unlöslich sowohl im kalten als auch im kochenden Wasser, aber es löst sich beim Erhitzen in verdünnter Salpetersäure. Es vertheilt sich in der Flüssigkeit wie eine Milch, aus welcher es wohl sich senkt, aber doch nicht so, dafs die Flüssigkeit klar wird.

Das neutrale Salz kann indessen erhalten werden, wenn gleiche Atomgewichte Tellursäure und kohlensaures Natron in Wasser aufgelöst und bis zur Trocknifs bei einer Temperatur, die nicht +100° übersteigt, ab-

gedunstet werden, wobei man durch den Gewichtsverlust finden wird, daſs die Kohlensäure vollkommen verjagt worden ist. Ohne diese Rücksicht bekommt man nur eine Mengung von neutralem und zweifach tellursaurem Natron mit kohlensaurem Natron. Das übrigbleibende Salz hat nun denselben Grad von Schwerlöslichkeit wie das mit kaustischem Natron oder mit Alkohol gefällte.

Zweifach tellursaures Natron. Wenn eine Auflösung von Tellursäure in einer kochenden Auflösung von kohlensaurem Natron mit Essigsäure vermischt wird, nachdem sie erkaltet ist, so wird im Anfange ein Salz gefällt, das sich schnell wieder auflöst, und zweifach tellursaures Natron ist, das in der Auflösung von essigsaurem Natron, in welcher es sich gebildet hat, schwerlöslich ist. Wird die klare Auflösung im Wasserbade abgedampft, so bleibt, wenn kein Geruch von Essigsäure mehr entwickelt wird, das zweifach tellursaure Natron mit essigsaurem gemengt zurück, von welchem es durch Alkohol von 0,85, womit es ausgewaschen wird, getrennt wird. Man erhält es dann als ein weiſses pulverförmiges Salz, das sich langsam aber vollkommen wieder im Wasser auflöst. Es enthält 14,78 Proc, oder 4 Atome Krystallwasser. Die Auflösung desselben im Wasser, dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt, trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, die springt, in der Wärme milchweiſs wird, und sich vom Glase löst. Es löst sich dann sehr langsam, indessen vollständig im Wasser.

Man erhält dieses Salz leicht, wenn 2 Atomgewichte Tellursäure mit 1 Atomgewicht kohlensauren Natrons verbunden werden. Wenn noch ein halbes oder ein gleiches Atomgewicht kohlensaures Natron hinzugesetzt wird so entsteht dadurch in der Kälte kein neutrales Salz, sondern, wenn die Flüssigkeit bei gelinder Wärme abgedunstet wird, so setzen sich daraus, in dem Maaſse wie die alkalische Lösung sich concentrirt, klare Tropfen von Bitellurat ab, welche nach und nach zu einer syrups-

artigen Schicht unter der alkalischen Lösung zusammenfliefsen.

Wenn das zweifach tellursaure Natron bis zur vollständigen Verjagung seines Krystallwassers erhitzt wird, so wird es blafs citronengelb und geht in gelbes Quadritellurat über. Wasser zieht dann durch fortgesetztes Auswaschen das neutrale Salz aus, das sich zugleich gebildet hat.

Vierfach tellursaures Natron erhält man am besten, wenn Tellursäure und kohlensaures Natron in abgewägten Atomverhältnissen in Wasser aufgelöst und dem freiwilligen Verdunsten überlassen werden, wobei es zu einer klaren, gummiähnlichen, etwas gesprungenen Masse eintrocknet, die an der Luft nicht vollständig hart wird, sondern Eindrücke annimmt. In gelinder Wärme trocknet sie zu einer milchweifsen Masse ein, die am Glase haftet. Sie löst sich langsam wiederum in kaltem Wasser, und hinterläfst ein weifses Pulver ungelöst; wird diefs abfiltrirt und die Lösung von Neuem in der Wärme abgedunstet, so bleibt eine neue Menge davon ungelöst, und diefs wiederholt sich jedesmal, wenn es in der Wärme abgedunstet wird. Dieses weifse in kochendem Wasser unlösliche Pulver ist dieselbe wasserhaltige Verbindung, aber in einer unlöslichen Modification, wie wir sie beim Kalisalz gesehen haben. Beim Erhitzen verwandelt es sich, wie das gummiartige Salz selbst, in wasserfreies, gelbes, vierfach tellursaures Natron, das eben so unlöslich wie das entsprechende Kalksalz ist.

Mit salpetersaurem Natron bringt die tellurige Säure ganz dieselben Verbindungen hervor, wie die, von denen ich beim Kalisalz gesprochen habe.

Tellursaures Lithion. Sowohl das neutrale Salz, so wie auch das zwei- und vierfach tellursaure geben nach dem Abdunsten klare gummiartige Massen, die, vollkommen getrocknet, in der Wärme milchweifs werden und am Glase haften. Das Quadritellurat bildet nach dem

Eintrocknen bei $+100°$, wie die vorhergehenden Quadritellurate, ein weifses in Wasser unlösliches Pulver, welches vierfach tellursaures Lithion in einer anderen Modification ist. Es verliert bei einer stärkeren Erhitzung sein chemisch gebundenes Wasser und wird gelb.

Tellursaures Ammoniak. Wenn Ammoniak zu gepülverter Tellursäure gesetzt wird, so erhält man dieselbe weifse schlüpfrige Masse, wie bei den vorhergehenden Alkalien. Wird dieselbe durch Kochen in flüssigem kaustischen Ammoniak gelöst, und läfst man das Ganze erkalten, so trübt sie sich durch die ganze Masse hindurch, und setzt das neutrale Salz in weifsen Körnern ab, welche indessen nicht krystallinisch aussehen. Die Lösung wird mit der Zeit klar. Sie enthält noch viel tellursaures Ammoniak aufgelöst, das gröfstentheils, wenn Salmiak hinzugesetzt wird, niederfällt. Es ist nicht nöthig, dafs hierbei die Flüssigkeit mit Salmiak gesättigt wird, weil, wenn man eine gewisse Menge davon hinzugesetzt hat, dadurch der Niederschlag sich nicht vermehrt. Der Salmiak fällt indessen das Salz nicht vollkommen und ein Zusatz von Alkohol giebt einen neuen Niederschlag. Wird dieser abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen, so kann man den eingemengten Salmiak fortschaffen, und erhält auf diese Weise das Salz rein; indessen fängt der Alkohol wieder etwas vom Salze aufzulösen an, wenn das Meiste vom Salmiak fortgeschaft worden ist, wodurch er die zuerst abfiltrirte weingeistige Flüssigkeit trübt, wenn er in dieselbe kommt. Man bekommt nach dem Trocknen ein weifses, beinahe erdiges Salz, das sich langsam aber vollkommen in kaltem Wasser löst, und schnell von kochendem aufgenommen wird.

Man kann das Salz in einer körnig krystallinischen Rinde erhalten, wenn eine Lösung von neutralem tellursaurem Kali bis zum Kochen erhitzt, und Salmiak und etwas überschüssiges kaustisches Ammoniak hinzugefügt wird, und man das Ganze erkalten läfst. In einer bei-

nahe festen Salzmasse erhält man das Salz, wenn der Niederschlag in einer Salmiakauflösung erhitzt wird, so dafs er schmilzt und man ihn nachher erkalten läfst.

Zweifach tellursaures Ammoniak. Eine gesättigte Lösung von zweifach tellursaurem Kali wird nicht von Salmiak gefällt, selbst wenn sie damit gesättigt wird; aber eine Auflösung des Natronsalzes, die weit mehr concentrirt erhalten werden kann, wird davon gefällt. Ist dieselbe sehr concentrirt, so backt das gefällte Salz zu einer schlüpfrigen Masse auf der inneren Seite des Glases fest. Wird die Mengung erhitzt, so geht Ammoniak fort, ein Beweis, dafs das zweifach tellursaure Salz durch Kochen zersetzt wird. Das Salz ist im Wasser schwerlöslich. Wird es damit in verschlossenen Gefäfsen gekocht, so dafs kein Ammoniak entweichen kann, so schmilzt das Ungelöste zu einer weifsen Masse, die nach der Abkühlung hart wird. Die erkaltete Auflösung setzt sehr wenig von einem feinkörnigen Salze auf der inneren Seite des Gefäfses ab. Dasselbe ist auch der Fall, wenn das Salz in einer Salmiakauflösung erhitzt wird, aber der Unterschied in der Löslichkeit zwischen der kalten und warmen Flüssigkeit scheint dann etwas gröfser zu seyn.

Vierfach tellursaures Ammoniak erhält man, wenn eine Auflösung des Natronsalzes mit Salmiak gefällt wird. Der Niederschlag ist flockig, backt nicht zusammen, und mehr davon erhält man durch einen Zusatz von Alkohol, womit man es nachher auf dem Filtrum abwaschen kann. Es gehört viel Wasser dazu, um es aufzulösen. Erhitzt schmilzt es etwas, braust und giebt Wasser, bleibt aber nachher weifs.

Wenn eine Auflösung von tellursaurem Ammoniak dem freiwilligen Verdunsten überlassen oder bei gelinder Wärme abgedampft wird, so verliert es Ammoniak und Wasser, und endlich bleibt eine durchscheinende gummiähnliche Haut auf dem Glase. Wird diese mit Wasser übergossen, so wird sie milchweifs. Sie löst sich sehr

langsam und gebraucht zur Auflösung viel kaltes Wasser. Vom kochenden Wasser wird sie leichter aufgelöst, ohne sich beim Erkalten abzusetzen. Es ist diefs vierfach tellursaures Ammoniak. Durch eine sehr vorsichtige Erhitzung kann man es gelb erhalten; ich konnte indessen nicht ermitteln, ob es noch etwas Ammoniak enthielt.

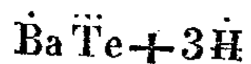
Tellursaure Baryterde. Man erhält das neutrale Salz, wenn ein neutrales tellursaures Salz in Wasser gelöst mit einer Auflösung von Chlorbaryum vermischt wird. Es schlägt sich zuerst voluminös nieder, sinkt aber schnell zusammen zu einem schweren weifsen Niederschlag, der gewaschen und getrocknet ein weifses Mehl ausmacht, oder wenigstens durch sehr gelindes Drücken dazu zerfällt. Diese Eigenschaft unterscheidet ihn sowohl von der tellurigsauren Baryterde, als auch von der zweifach und vierfach tellursauren Baryterde, durch deren auch minder bedeutende Einmengung das Zusammenfallen der Verbindung verhindert wird. Verhindert die Einmengung von einem sauren Salze diese Eigenschaft, so erhält der Niederschlag sie wieder durch einen Zusatz von kaustischem Ammoniak. Diefs Salz ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, so dafs es sich aus einer sehr verdünnten Auflösung nicht wieder absetzt, oder frisch gefällt durch Umrühren sich wieder auflöst. Man würde eine Portion des Salzes verlieren, wenn man das Waschwasser nicht abdunsten würde. Es ist im kochenden Wasser weit löslicher als im kalten, und bleibt als eine weifse Erde zurück, wenn die kochende Auflösung abgedunstet wird. Es ist in Salpetersäure sehr löslich, die sich mit der Base vollständig verbindet und die Säure abscheidet. Es wird durchaus nicht vom kaustischen Ammoniak zersetzt, selbst wenn es damit in verkorkten Gefäfsen digerirt worden. Die tellursaure Baryterde enthält Krystallwasser, das nicht bei $+200^{\circ}$ ausgejagt werden kann, das aber in einer höheren Temperatur, die jedoch zur Zersetzung der Säure nicht hin-

1834. ANNALEN No. 38.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXII.

reichend ist, fortgeht. Ich habe, durch unmittelbare Bestimmung des Wassergehalts, durch Auflösung des wasserfreien Salzes in verdünnter Salpetersäure und Fällung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure, folgende Zusammensetzung des Salzes gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
Tellursäure	45,846	45,982
Baryterde	39,819	39,935
Wasser	14,335	14,083

Das berechnete Resultat ist aus der Formel



Zweifach tellursaure Baryterde. Diefs Salz erhält man, wenn ein Baryumsalz mit zweifach tellursaurem Natron gefällt wird. Es ist im Wasser viel löslicher als das vorhergehende, so dafs in verdünnten Auflösungen keine Fällung entsteht. Es bildet eine flockige voluminöse Masse, die nicht zusammenfällt, und die vom Waschwasser nicht nur aufgelöst, sondern auch auf die Art zersetzt wird, dafs ein saureres Salz, gelöst in freier Tellursäure durch's Filtrum geht, und der auf dem Filtrum übrigbleibende Theil eine entsprechende Einmengung von neutralem Salze enthält. Deshalb kann man es nie für eine Analyse mit seinem ganzen Gehalt von Tellursäure erhalten, sondern es giebt 2 bis 3 Procent Baryterde mehr, als man der Rechnung nach erhalten sollte. Es giebt 10 Proc. Wasser, die 3 Atomen entsprechen, die der Rechnung nach 9,63 Proc. ausmachen.

Vierfach tellursaure Baryterde erhält man aus einem Baryumsalze vermittelst vierfach tellursauren Natrons. Es ist sowohl voluminöser als auch löslicher als das vorhergehende. Es wird von Essigsäure gelöst, und bleibt

nach Abdampfen derselben als eine weifse erdige Masse zurück. Durch's Erhitzen wird es gelb, nimmt aber beim Erkalten seine weifse Farbe wieder an, und scheint keine mit den gelben Salzen alkalischer Base analoge Verbindung zu bilden.

Tellursaure Strontianerde wird als eine weifse flokkige Masse gefällt, die nicht zusammenfällt. Sie löst sich durch viel hinzugesetztes Wasser wiederum auf.

Tellursaure Kalkerde verhält sich der vorhergehenden gleich. Die Auflösung derselben im kochenden Wasser hinterläfst nach dem Abdampfen des Wassers die Verbindung erdförmig.

Tellursaure Talkerde ist eine weifse flockige Verbindung, die leichter durch hinzugesetztes Wasser als irgend - eine andere der vorhergehenden Erdsalze gelöst wird.

Keine von den neutralen verdünnten Auflösungen dieser Erdsalze wird vom zweifach tellursauren Kali gefällt, da dessen Auflösung hiezu nicht concentrirt genug erhalten werden kann; dahingegen erhält man im Wasser lösliche Niederschläge durch einen Zusatz von zweifach tellursaurem Natron.

Tellursaure Thonerde wird als ein weifser flockiger Niederschlag gefällt, der in einem Ueberschufs des Thonerdesalzes löslich ist. Erst wenn diefs bis zu einem gewissen Grade zersetzt ist, wird die Fällung beständig. Sie wird wiederum von mehr hinzugesetztem Thonerdesalz gelöst.

Tellursaure Beryllerde. Neutrale Beryllerdeauflösungen werden weifs und flockig, sowohl von neutralem als auch von zweifach tellursaurem Kali gefällt.

Tellursaure Yttererde verhält sich eben so. Keine von diesen Fällungen wird durch einen Ueberschufs des Erdsalzes aufgelöst.

Tellursaure Zirkonerde. In einer Auflösung von krystallisirtem, von einem Ueberschufs von Säure freiem

Chlorzirconium giebt neutrales tellursaures Kali einen Niederschlag, der von einem Ueberschufs des Zirconerdesalzes aufgelöst wird. Wenn auch dieser zersetzt ist, wird der Niederschlag beständig, ist dann voluminös und halbdurchsichtig, gerade so wie Kieselerde, wenn sie mit Säuren aus liquor silicum gefällt worden ist.

Tellursaure Thorerde ist ein weifser flockiger Niederschlag, der nicht löslich im Ueberschufs des Thorerdesalzes ist.

Tellursaures Manganoxydul ist ein weifser, flokkiger Niederschlag, der, aus einem rosenfarbenen Mangansalze gefällt, sich in's Rosenrothe zieht, sobald er sich gesenkt hat.

Tellursaures Eisenoxydul fällt weifs, aber wird beinahe augenblicklich grüngrau und endlich rostfarben.

Tellursaures Eisenoxyd ist ein blafsgelber, flockiger Niederschlag, der sich wieder in einem Ueberschufs von Eisenoxydsalz auflöst, nach dessen vollständiger Zersetzung er beständig wird. Selbst wenn er aus der dunkelrothen Auflösung von basischem Eisenchlorid gefällt wird, so wird der Niederschlag wiederum aufgelöst, so lange die Flüssigkeit noch einen gewissen Ueberschufs des basischen Chlorids enthält.

Tellursaures Kobaltoxyd ist ein voluminöser, flokkiger, bläulich purpurfarbener Niederschlag.

Tellursaures Nickeloxyd ist ein weifser flockiger Niederschlag mit einem Stich in's Grüne.

Tellursaures Bleioxyd. Die Säure verbindet sich mit dem Oxyde in einer grofsen Anzahl von Sättigungsgraden, die alle niedergeschlagen werden. Die neutrale Verbindung ist eine weifse, etwas schwere Fällung, die wenig in Wasser löslich ist. Zwei- und vierfach tellursaures Bleioxyd wird gefällt, aber viel davon löst sich beim Auswaschen auf. Das letztgenannte ist ein klein wenig in Essigsäure löslich, die nach dem Abdampfen es als eine weifse Erde zurückläfst. Es kann nicht durch

Erhitzung in das mit den gelben Salzen der Alkalien analoge verwandelt werden, und fährt fort, nach starker Erhitzung in verdünnter Salpetersäure auflöslich zu seyn. Es ist zwar gelb, so lange es heifs ist, aber nach dem Erkalten wird es wieder weifs. Man erhält *basisch tellursaures Bleioxyd*, wenn eine Auflösung von neutralem tellursauren Kali mit Bleiessig gefällt wird. Es ist voluminös und weifs, schwer zu waschen, und doch nicht vollkommen unlöslich in Wasser. Es gehört indessen zu den am wenigsten löslichen Niederschlägen. Ich habe mich desselben zur Analyse von einigen tellursauren Salzen bedient, wobei die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure gefällt wurde; der Niederschlag wurde darauf abfiltrirt, die Flüssigkeit abgedunstet bis zur Trocknifs und vom Salze der Ueberschufs von Schwefelsäure abgetrieben. Bei der Wiederauflösung des Salzes blieb immer etwas tellurige Säure ungelöst, welche abgeschieden wurde, worauf das Salz abgedunstet und geglüht den Alkaligehalt gab.

Tellursaures Uranoxyd ist eine voluminöse, schön blafsgelbe Fällung, die nicht von einem Ueberschufs von salpetersaurem Uranoxyd aufgelöst wird.

Tellursaures Kupferoxyd bildet einen voluminösen, halb durchscheinenden, seladongrünen Niederschlag von einem weniger schönen Farbeton. Das zweifach tellursaure Salz hat eine bleichere Farbe, wird aber wie das neutrale gefällt.

Tellursaures Quecksilberoxydul. Wenn feines Pulver von krystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul mit einer Auflösung von neutralem tellursauren Kali übergossen wird, so zersetzen sie sich gegenseitig, und man erhält eine dunkle gelbbraune Fällung von tellursaurem Quecksilberoxydul. Löst man das salpetersaure Oxydulsalz im Wasser, so ist die Auflösung sauer. Beim Zutröpfeln des Kalisalzes entsteht im ersten Augenblicke die Farbe des neutralen Salzes, welche bald blafsgelb

wird, was von zweifach tellursaurem Oxydul herzurühren scheint.

Tellursaures Quecksilberoxyd ist ein voluminöser, flockiger, weifser Niederschlag.

Tellursaures Silberoxyd. Wenn eine vollkommen neutrale Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Auflösung von reinem tellursauren Kali gemengt wird, so entsteht ein dunkelgelber Niederschlag, der dem arseniksauren Silberoxyd ähnlich ist. Diefs ist das neutrale Salz. Es wird vom Wasser auf die Weise zersetzt, dafs sich eine Auflösung von tellursaurem Oxyd in freier Säure bildet, und ein basisches Salz ungelöst bleibt. Deshalb wird auch die Verbindung nur in Flüssigkeiten von einer gewissen Concentration hervorgebracht. Wenn das tellursaure Silber auf dem Filtrum gewaschen wird, so dunkelt es immer mehr und mehr, und wird es mit kochendem Wasser behandelt, so bleibt endlich ein basisches Salz von leberbrauner Farbe zurück, das $\dot{Ag}^3 \dddot{Te}^2$ ist. Das tellursaure Silberoxyd ist im kaustischen Ammoniak ohne Farbe auflöslich; wird diese Auflösung mit ammoniakhaltigem salpetersauren Silberoxyd gemengt und abgedunstet, so fällt beim Fortgehen des Ammoniaks ein schwarzbraunes basisches Salz nieder, das $\dot{Ag}^3 \dddot{Te}^2$ ist. Weder diefs, noch das vorhergehende Salz enthält chemisch gebundenes Wasser. Sie sind durch Verwandlung in Chlorsilber analysirt worden.

Wenn eine sehr verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer eben so verdünnten Auflösung von zweifach tellursaurem Alkali gemengt wird, so entsteht beim Eintröpfeln, im ersten Augenblick eine dunkelgelbe Fällung, die bald darauf schwarzbraun wird, d. h. die durch das viele Wasser schnell in das basische Salz verwandelt wird. Aus einer mehr concentrirten Auflösung werden sowohl dem zwei- als auch dem vierfach tellursauren Natron entsprechende Silbersalze von volu-

minöser, flockiger Beschaffenheit und reiner dunkelgelber Farbe gefällt.

Bei Analysen von tellursauren Salzen, bei denen ich direct die Quantität der Tellursäure bestimmen wollte, habe ich mich des basischen tellursauren Silbers auf die Weise bedient, dafs salpetersaures Silberoxyd in einem kleinen Ueberschufs zugesetzt wurde, worauf ich den Niederschlag in kaustischem Ammoniak auflöste, die Flüssigkeit so weit abdampfte, bis dafs das überschüssige Ammoniak entfernt worden war, sie von dem basischen tellursauren Silberoxyd abfiltrirte, das auf ein gewogenes Filtrum gebracht und in einem Strome von wasserfreier Luft bei 100° getrocknet wurde. Es enthält 79,8 Th. Silberoxyd und 20,2 Th. Tellursäure. Ich erhielt indessen immer auf diese Weise etwas Tellursäure zu wenig, welche ich wieder erhielt, wenn das überschüssige Silber aus der Flüssigkeit gefällt worden war, bei der Bestimmung der Quantität der Base als Chlorür; und deshalb machte es Schwierigkeiten. Indessen waren diese Versuche mehr als hinreichend genau, um zu bestimmen, auf welchen Sättigungsgrad eine Verbindung war.

Tellursaures Chromoxydul bildet einen flockigen, graugrünen, beim Durchsehen röthlichen Niederschlag, löslich in einem Ueberschufs von Chromoxydulsalz, und erst beständig wenn dasselbe zersetzt ist. Ich möchte die Aufmerksamkeit auf diese Uebereinstimmung in dem Verhalten zwischen den Verbindungen der Thonerde, Zirkonerde, des Eisenoxyds und des Chromoxyduls leiten, sich in überschüssigen Quantitäten von dem angewandten Salze aufzulösen, vermuthlich um lösliche Doppelsalze mit dem neugebildeten tellursauren Salze zu bilden. Alle diese Basen enthalten bekanntlich 2 Atome Radical und 3 At. Sauerstoff. Dahingegen findet dieses Verhalten nicht bei Basen statt, welche nur 1 At. Sauerstoff enthalten. Uranoxyd und Beryllerde enthalten wohl, nach dem was wir

darüber vermuthen können, auch 3 At. Sauerstoff, aber ihre Niederschläge werden nicht aufgelöst.

In Chlorgoldkalium, in Wasser aufgelöst, wird mit neutralem tellursauren Kali kein Niederschlag hervorgebracht.

Tellurigsaure Salze.

Die tellurige Säure ist eine so schwache Säure, dafs sie kaum mit Hülfe der Wärme die Kohlensäure austreibt. Ihre Salze werden deshalb sogar leicht von der Kohlensäure der Luft zersetzt. Wie die tellursauren Salze schmecken sie metallisch und besitzen keine von der Säure hervorgebrachte Farbe. Die mit alkalischer Basis sind löslich in Wasser, die von den alkalischen Erden etwas löslich darin, und die von den eigentlichen Erden und den Metalloxyden dagegen ganz unlöslich, wiewohl sie, wie die tellursauren Salze, kaum gewaschen werden können, ohne dafs man nicht etwas tellurige Säure in dem Waschwasser antrifft. Die von dem Tellur abhängigen Kennzeichen der tellurigsauren Salze sind dieselben wie bei den tellursauren Salzen. Von letzteren unterscheiden sie sich dadurch, dafs sie von concentrirter Salzsäure mit gelber Farbe aufgelöst werden, dafs diese Lösung beim Erhitzen nicht nach Chlor riecht und dafs sie von hinzugesetztem kalten Wasser gefällt wird. Doch erfordert diefs, dafs nicht mehr Salzsäure hinzugesetzt worden, als zur Auflösung des Salzes nöthig ist. Eine sehr saure Lösung kann ohne Fällung verdünnt werden. Die löslichen tellurigsauren Salze werden mit weifser Farbe von Galläpfelaufgufs gefällt.

Die tellurige Säure giebt Salze von mehren Sättigungsstufen. Mit Ueberschufs an Säure folgen diese den Multiplis der Tellursäure. Sie giebt auch basische Salze. Neutrale tellurigsaure Salze, besonders von den feuerfesten Alkalien, schmelzen beim Glühen, und krystallisiren

beim Erkalten in ausgezeichneter Weise. Doppelt tellurigsaure Salze schmelzen noch leichter als die neutralen und krystallisiren auch, aber minder ausgezeichnet als diese. Vierfach tellurigsaure Salze schmelzen oft vor dem Glühen, und bilden dann eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem farblosen klaren Glase schmilzt. Wenigstens ist diefs der Fall bei den vierfach tellurigsauren Salzen der feuerfesten Alkalien und der Baryterde. Diefs ist mitunter als ein recht wichtiges Kennzeichen zu gebrauchen. Im Allgemeinen bilden sich vorzugsweise vierfach tellurigsaure Salze, und diese sind auch am besten charakterisirt.

Tellurigsaures Kali. Die Neigung der tellurigen Säure, Salze von verschiedenen Sättigungsstufen zu bilden, bewirkt, dafs man auf nassem Wege selten eins von einem bestimmten Sättigungspunkt darstellen kann; desto sicherer geht es aber auf trocknem Wege von Statten, wo man sie durch Schmelzung richtig abgewägter Mengen darstellen kann. Schmilzt man eine abgewogene Menge von telluriger Säure und kohlensaurem Alkali, letzteres in Ueberschufs genommen, so findet man, dafs für jedes Atom telluriger Säure ein Atomgewicht Kohlensäure fortgegangen ist. Schmilzt man 1 Atom telluriger Säure mit 1 Atom kohlensaurem Kali, unter langsamer Erhitzung, damit nichts durch Aufbrausen umherspritze, so erhält man eine Verbindung, welche beim Glühen schmilzt, und, langsam erkaltet, zu einem Gewebe von gröfseren und regelmäfsigen, in der erkalteten Masse leicht zu unterscheidenden Krystallen anschiefst; auch läfst sich die Masse nach den Blätterdurchgängen der Krystalle durchbrechen. Das Salz löst sich etwas langsam in kaltem Wasser, schneller in warmem, und wenn man die Lösung in einer kohlensäurefreien Atmosphäre über Schwefelsäure abdunstet, gelangt sie zur Syrupsdicke, und schiefst darauf gänzlich zu einer körnigen Masse an, welche an offner Luft nicht zerfliefst. Das Salz reagirt al-

kalisch und schmeckt kaustisch. Aufgelöst nimmt es an der Luft Kohlensäure auf und geht in das folgende Salz über.

Doppelt tellurigsaures Kali erhält man durch Zusammenschmelzen abgewogener Quantitäten telluriger Säure und kohlensauren Kalis. Das Salz schmilzt bei einer Temperatur, wo kaum ein sichtbares Glühen beginnt, und krystallisirt beim Erkalten ausgezeichnet stark. Die Masse ist dann halb durchscheinend und farblos. Geschmolzen ist sie gelb. Diefs Salz wird vom Wasser zersetzt. Kaltes Wasser läfst ein weifses Pulver ungelöst, aber kochendes löst es vollkommen. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiefst ein körniges Salz an, welches jedoch vierfach tellurigsaures Kali ist. Diefs rührt daher, dafs das Salz nicht in einer kalten Lösung bestehen kann, sondern in neutrales zerfällt, welches in der Lösung bleibt, und in vierfaches, welches sich absetzt. Es kann jedoch auch auf nassem Wege erhalten werden, aber nur aus einer heifsen Lösung, wenn man sie nämlich mit viel neutralen Salzes vermischt und im Wasserbade abdunstet. Das doppelt tellurige Salz schiefst auf der Innenseite des Glases in einer harten festsitzenden Krystallrinde an, die an ihrer Eigenschaft zu erkennen ist, dafs sie von kaltem Wasser zerlegt und von kochendem unverändert gelöst wird.

Vierfach tellurigsaures Kali. Dieses Salz erhält man, wenn tellurige Säure, am besten nach vorheriger Schmelzung und Pülverung, eine Weile mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, die Flüssigkeit siedend filtrirt und der langsamen Erkaltung überlassen wird. Das Salz schiefst dabei an der Innenseite des Gefäfses in Körnern an, und nach Abdunstung der Mutterlauge bekommt man noch mehr davon. Das angeschossene Salz hat ein perlmutterartiges Ansehen, und die Körner erweisen sich unter dem Mikroskop als bestehend aus einem oder mehren zusammensitzenden kurzen regelmäfsig sechsseitigen Prismen oder Tafeln. Die Entstehung dieses Salzes hat ihren Grund darin, dafs die tellurige Säure die Kohlen-

säure nicht weiter aus dem Alkali zu treiben vermag als bis zur Bildung des doppelt tellurigsauren Salzes, dessen siedendheifse Lösung beim Erkalten auf die angeführte Weise zerfällt in vierfach tellurigsaures Kali, welches anschiefst, und in neutrales, welches in der Lösung zurückbleibt. Das vierfach tellurigsaure Alkali läfst sich ohne Zersetzung nicht wieder in Wasser auflösen. Behandelt mit kaltem Wasser, zieht dieses neutrales und doppelt tellurigsaures Kali aus, mit Hinterlassung von wasserhaltiger telluriger Säure, welche etwas aufgeschwollen und gelatinirt die Form der Krystalle behält. Kocht man es dagegen mit Wasser, so löst dieses doppelt tellurigsaures Kali auf, und hinterläfst zusammengefallene tellurige Säure in Form eines reichlichen schweren Pulvers. Aus der Lösung schiefst beim Erkalten wieder vierfach tellurigsaures Kali an. Diese Erscheinung, obwohl leicht verständlich, sobald man das Verhalten des doppelt tellurigsauren Salzes kennt, ist im Anfange sehr verwirrend, zumal sie zu denen gehört, welche sich zuerst zeigen. Das vierfach tellurigsaure Kali enthält 4 Atome Wasser. Beim Vertreiben des Wassers schwillt es wie Borax auf, doch schwächer, und schmilzt sodann bei anfangendem Glühen zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem klaren farblosen Glase gesteht. Diefs Glas gepülvert mit kochendem Wasser behandelt, verhält sich zu demselben ganz wie das krystallisirte Salz. Die tellurige Säure, welche bei diesem Versuche nach Auskochung des Wassers zurückbleibt, enthält noch eine Spur von der Base, welche indefs nicht mehr als $\frac{1}{3}$ Proc. beträgt.

Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde ausgemittelt durch Lösung desselben in Salzsäure, Ausfällung des Tellurs durch Schwefelwasserstoff und Abdunstung der Lösung zur Trockne, wobei, durch Lösung des Schwefeltellurs in der Salzsäure wieder etwas Chlortellur entstand. Diefs wurde abermals in Schwefeltellur verwandelt, dem zuvor erhaltenen hinzugefügt, die Chlorkalium-

lösung abgeraucht, das Salz decrepitirt und gewägt. 0,765 Grm. Salz gaben 0,695 Grm. an geschmolzenem wasserfreien Rückstand, wornach also das Wasser 0,070 beträgt. Das erhaltene Chlorkalium wog 0,143, und das Schwefeltellur, getrocknet bei 100° C. in einem wasserfreien Luftstrome, 0,7325. Werden diese Werthe als Kali und tellurige Säure berechnet, so ergiebt sich die Zusammensetzung des Salzes in hundert Theilen folgendermafsen:

	Gefunden.	Berechnet.
Tellurige Säure	79,023	79,397
Kali	11,824	11,689
Wasser	9,153	8,914.

Der Rechnung liegt die Formel $\dot{K}\ddot{T}e^4 + 4\dot{H}$ zum Grunde.

Tellurigsaures Natron. Das *neutrale* Salz, bereitet auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen, wird bei voller Glühhitze flüssig, und schiefst bei niederer Temperatur, aber noch sichtbarem Glühen, in grofsen regelmäfsigen Krystallen an. Wird es schleunig abgekühlt, so schwillt es beim Erstarren in Vegetationen auf. Es löst sich langsam, aber vollständig in kaltem Wasser, schneller in warmem, und die Lösung bleibt beim Erkalten klar. War die tellurige Säure mit einer anderen Base verunreinigt, so bleibt ein Rückstand ungelöst. Dieses Salz kann durch Zusatz von ätzendem Natron nicht zum Anschiefsen gebracht werden, wohl aber durch Fällung einer concentrirten wäfsrigen Lösung mit Alkohol, wodurch man zuweilen diese Lösung nach einiger Zeit in ziemlich grofse und regelmäfsige Krystalle eines wasserhaltigen Salzes verwandelt findet. In eingeschlossenem Raum über Schwefelsäure trocknet es zu einer weifsen erdgleichen Masse ein.

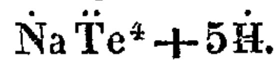
Doppelt tellurigsaures Natron, bereitet auf trocknem Wege, ist leicht schmelzbar und krystallisirt beim

Erkalten, aber weniger regelmäfsig als das neutrale Salz. Es wird vom Wasser ganz eben so zerlegt wie das entsprechende Kalisalz.

Vierfach tellurigsaures Natron wird, analog wie das Kalisalz, aus der kochendheifsen Lösung des doppelt tellurigsauren Natrons bei langsamer Erkaltung erhalten. Man bekommt es dann angeschossen in perlmutterartig-glänzenden Schuppen, welche zuweilen recht grofs sind, und dann, wenn eine Form daran sichtbar ist, sich als sechsseitige Tafeln oder richtiger dünne Blätter erweisen. Im Uebrigen gleicht es in seinem Verhalten ganz dem Kalisalz, schwillt aber bei Erhitzung stärker auf als dieses. Analysirt auf gleiche Weise wie das Kalisalz gab es:

	Gefunden.	Berechnet.
Tellurige Säure	80,46	80,854
Natron	8,32	7,851
Wasser	11,22	11,291.

Die Rechnung ist angestellt nach der Formel:



$$\dot{Na}\ddot{Te}^4+5\dot{H}.$$

Tellurigsaures Lithion. Das neutrale Salz, bereitet durch Zusammenschmelzen, krystallisirt bei sehr langsamer Erkaltung; bei schnellerer schwillt es auf wie das Natronsalz. Es ist löslich in Wasser, und trocknet über Schwefelsäure zu einer weifsen, kaum krystallinischen erdgleichen Masse ein. Ich habe nicht versucht, es durch Fällung mit Alkohol angeschossen zu erhalten.

Das *doppelt tellurigsaure Salz* ist leicht schmelzbar und krystallisirt beim Erstarren. Von kaltem Wasser wird es zersetzt, von siedendem aber unverändert gelöst, und diese Lösung setzt beim Erkalten *vierfach tellurigsaures Lithion* in milchweifsen Körnern ab, welche im Verhalten zum Wasser und beim Schmelzen vollkommen den entsprechenden Salzen der vorhergehenden Alkalien gleichen.

Tellurigsaures Ammoniak. Von der tellurigen Säure

in der Abänderung *a* nimmt das Ammoniak wenig auf, dagegen löst es sie in der Modification *b* augenblicklich. In fester Gestalt habe ich diese Verbindung nicht erhalten können. Zwar fällt Salmiak aus einer gesättigten Lösung von telluriger Säure in Ammoniak einen weifsen voluminösen, flockigen Niederschlag; aber dieses scheint von der Entstehung eines sauren Salzes herzurühren, denn dieser Niederschlag ist, nach Waschung mit Alkohol, nicht mehr löslich im Wasser, und wenn mehr Ammoniak zu der gefällten Salmiakflüssigkeit hinzugesetzt wird, löst sich der Niederschlag, ohne dafs er durch einen gröfseren Zusatz von Salmiak wieder hervorgebracht werden kann. Alkohol giebt zwar dann noch einen Niederschlag, aber dieser ist nach dem Waschen eben so unlöslich in Wasser. Verdunstet man eine Lösung der tellurigen Säure in ätzendem Ammoniak bei einer auch ganz gelinden Wärme, so schiefsen währenddefs weifse Körner an, welche meistens wasserhaltige tellurige Säure sind, mit einer geringen Verunreinigung von Ammoniak. 100 Th. davon hinterliefsen 92,4 Th. geschmolzener telluriger Säure, 7,19 Th. Wasser und 0,43 Ammoniak.

Vierfach tellurigsaures Ammoniak habe ich erhalten, indem ich wasserhaltige tellurige Säure oder gar Chlortellur mit Hülfe von Wärme in kohlensaurem Ammoniak auflöste und zu dieser noch warmen Lösung etwas Salmiak hinzusetzte. Dadurch entstand allmälig ein schwerer körniger Niederschlag, sehr ähnlich den Körnern des entsprechenden Kalisalzes, aber unter dem Mikroskop als undurchsichtig und ohne Anzeigen einer regelmäfsigen Gestalt sich erweisend. Diese Körner, bei 60° getrocknet, stiefsen bei Erhitzung in einem offenen Platintiegel einen starken Ammoniakgeruch aus und hinterliefsen 0,831 tellurige Säure. Wäre das Salz dem Kalisalz analog zusammengesetzt $=\dot{N}H^4\,\dot{T}e^4+4\dot{H}$, d. h. wäre es ein Ammoniumoxydsalz mit 4 At. Krystallwasser, so hätte es der Rechnung nach 0,8376 telluriger Säure geben müssen.

Die aus der Salmiakflüssigkeit mit Alkohol gefällte und mit Alkohol gewaschene Verbindung verhielt sich ganz eben so, und hinterliefs 0,8387 telluriger Säure.

Tellurigsaurer Baryt. Das neutrale Salz erhält man auf nassem Wege als einen voluminösen, flockigen, weifsen Niederschlag, löslich in vielem zugesetztem Wasser. Auf trocknem Wege bereitet man es durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen telluriger Säure und kohlensauren Baryts, wobei die Kohlensäure des letzteren vollständig ausgejagt wird und die Masse bei vollem Glühen zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt; es krystallisirt beim Erkalten und wird dann farblos. Siedendes Wasser löst ganz wenig davon, aber doch so viel, dafs es alkalisch reagirt und allmälig sich an der Luft trübt, unter Absetzung von kohlensaurem und vierfach tellurigsaurem Baryt.

Vierfach tellurigsaurer Baryt, bereitet durch Zusammenschmelzung, kommt bei kaum sichtbarem Glühen in Flufs und gesteht zu einem klaren farblosen Glase. Auf nassem Wege läfst er sich darstellen, wenn man den neutralen mit einer sehr verdünnten Salpetersäure behandelt. Er wird dann als eine besonders voluminöse flockige Masse erhalten. Bei Ueberschufs von Salpetersäure löst er sich in der Wärme. Beim Abdampfen oder bei Aufkochung der Flüssigkeit scheidet sich die tellurige Säure nicht daraus ab, sondern erst, wenn die Salpetersäure anfängt fortzugehen, setzt sie sich ab in Gestalt einer dünnen Rinde auf der Oberfläche und als eine weifse nicht krystallinische Masse an den Seiten und dem Boden des Gefäfses.

Tellurigsaurer Strontian. Das neutrale Salz verhält sich wie das des Baryts.

Tellurigsaurer Kalk. Das neutrale Salz, auf nassem Wege dargestellt, bildet einen weifsen flockigen Niederschlag. Es ist in grofsem Zusatz von Wasser löslich und noch löslicher in kochendem Wasser, welches, nach

Eindunstung, das Aufgelöste als eine weiſse Erde absetzt. Auf trocknem Wege bereitet, erhält man es als eine weiſse Salzmasse, welche in einer Temperatur, bei der Silber schmilzt, nicht in Fluſs geräth.

Doppelt tellurigsaurer Kalk schmilzt erst fast bei Weiſsglühhitze, und gesteht beim Erkalten zu einem undurchsichtigen Kuchen, bestehend aus glimmerähnlichen Schuppen, welche sich, durch gelindem Druck zu einer Masse, wie zerbrochener Glimmer von einander trennen lassen.

Vierfach tellurigsaurer Kalk schmilzt etwas leichter als das vorhergehende Salz, und wird, wie dieses, beim Erkalten glimmerähnlich, was man am besten im Bruche sehen kann. Das geschmolzene Salz hält die tellurige Säure nicht mit solcher Kraft zurück, daſs nicht etwas von ihr bei Hitze verflöge; daher raucht das Salz beim Oeffnen des Tiegels.

Tellurigsaure Talkerde. Das neutrale fällt weiſs und flockig nieder. Es ist viel löslicher in Wasser als eins der vorhergehenden Erdsalze, und kann deshalb nicht aus verdünnten Flüssigkeiten gefällt werden. Seine Lösung trübt sich an der Luft, unter Absetzung eines Gemenges von kohlensaurer und *vierfach tellurigsaurer Talkerde* in weiſsen Flocken.

Tellurigsaure Thon-, Beryll-, Ytter-, Zirkon- und *Thorerde* lassen sich sämmtlich in Gestalt leichter, weiſser, voluminöser Flocken fällen. Keiner dieser Niederschläge ist in einem Ueberschuſs des Erdsalzes löslich.

Tellurigsaures Manganoxydul bildet einen weiſsen flockigen Niederschlag, welcher, aus einem röthlichen Mangansalz gefällt, röthlich wird, wenn er sich gesammelt hat. *Tellurigsaures Eisenoxydul* fällt flockig und gelbgrau nieder, *tellurigsaures Eisenoxyd* schön gelb, *tellurigsaures Zinkoxyd* weiſs und flockig, *tellurigsaures Nikkeloxyd* weiſs, kaum in's Grüne fallend, *tellurigsaures Kobaltoxyd* dunkel purpurfarben, *tellurigsaures Bleioxyd* weiſs und voluminös; das basische Salz, gefällt durch

Bleiessig, ist voluminös, halb durchscheinend, schwer durch's Filtrum von der Flüssigkeit zu trennen, nicht ganz unlöslich beim Auswaschen. *Tellurigsaures Uranoxyd* ist blafs citronengelb, *tellurigsaures Kupferoxyd* schön grün, mit einer Nüance in's Scheel'sche Grün, weit schöner gefärbt als das tellursaure Salz. Das durch Schmelzen bereitete Salz ist leicht flüssig, nach dem Erkalten schwarz, glasig mit glasartigem Bruch, und giebt ein braunes, in's Grüne fallendes Pulver. Es läfst sich leicht mit noch 1 At. Kupferoxyd zu einer schwarzen, im Bruche erdigen Masse zusammenschmelzen. *Tellurigsaures Silberoxyd* ist ein voluminöser weifser, in's Gelbe fallender Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist, und, wenn dieses verfliegt, ein basisches Salz von blaugrauer Farbe absetzt. *Tellurigsaures Quecksilberoxydul* ein dunkelgelber Niederschlag, welcher nach einer Weile bräunlich wird. *Tellurigsaures Quecksilberoxyd*, ein weifser Niederschlag, welcher mit der Flüssigkeit eine weifse Milch bildet, aus der er sich nicht absetzt. Derselbe wird durch Einflufs der Luft aus dem vorhergehenden Salz gebildet. *Tellurigsaures Chromoxydul*, ein blafs grüngrauer, voluminöser Niederschlag.

Haloïdsalze des Tellurs, und Salze, in denen tellurige Säure die Basis ist.

Die tellurige Säure besitzt, wie mehre andere elektronegative Metalloxyde, die Eigenschaft, sich als Basis mit verschiedenen elektro-negativen Körpern zu verbinden, und von den Wasserstoffsäuren der Salzbildner bei einer gewissen Concentration zu Haloïdsalzen, die ihrem Oxydationsgrad entsprechen, reducirt zu werden; das Tellur verbindet sich aber auch, wie der Schwefel und das Selen, mit den Salzbildnern in Verhältnissen, die keinem seiner bekannten Oxydationsgrade entsprechen. Die Haloïd- und Sauerstoffsalze des Tellurs schmecken im All-

gemeinen unangenehm metallisch, fast wie Antimonsalze, und werden, jedoch mit einigen Ausnahmen, vom Wasser zersetzt, wobei die tellurige Säure als ein basisches Salz niederfällt, aus welchem sie sodann durch neue Quantitäten Wasser gänzlich ausgezogen werden kann. Eine der Haupt-Reactionen dieser Salze besteht überdiefs darin, dafs sie, in Salzsäure gelöst, auf Zusatz eines schwefligsauren Alkalis metallisches Tellur fallen lassen, so wie auch, dafs sie bei Vermischung mit ätzendem oder kohlensaurem Alkali, selbst Ammoniak, anfänglich einen Niederschlag geben, der sich bei vermehrtem Zusatz von Alkali wieder auflöst, jedoch bei kohlensaurem Alkali erst unter Anwendung von Wärme, wenn die Menge der gefällten tellurigen Säure etwas beträchtlich gegen die des Alkalis ist. Hiedurch unterscheiden sie sich hinreichend von den Salzen des Antimon- und Wismuthoxyds, die sonst wegen ihrer Fällbarkeit durch Wasser Aehnlichkeit mit ihnen haben, doch aber auch nicht von schwefliger Säure reducirt werden. Uebrigens ist das Brennen mit Alkali und Kohle, welches auch bei kleinen Quantitäten in verschlossenen Glasröhren vorgenommen werden kann, so wie die rothe Lösung, welche die Masse mit Wasser giebt, eine leicht anzustellende und ganz unverkennbare Reactionsprobe.

Haloïdsalze.

Das Tellur zeigt in seinem Verhalten zu Salzbildnern die Eigenschaft, dafs es nicht nur mit seinen eigenen Haloïdsalzen, sondern auch mit den Haloïdverbindungen verschiedener anderer Metalle sich leicht in allen Verhältnissen zusammenschmelzen läfst. Es tritt dadurch auf eine besonders merkwürdige Weise aus dem gewöhnlichen Verhalten der Metalle, wie es denn auch darin

von ihnen abweicht, daſs es mit Schwefel und Selen in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden kann. Die Haloïdsalze des Tellurs werden vom Wasser zersetzt. Mit einer gewissen Menge davon lassen sie sich unzersetzt verbinden, sobald aber mehr hinzukommt, werden Wasserstoffsäure und tellurige Säure gebildet. Mit den Haloïdsalzen anderer Radikale bildet das Tellur Doppelsalze, welche sich krystallisirt erhalten lassen, und zwar von Wasser zersetzt werden, davon aber einen gröſseren Zusatz erfordern als das einfache Haloïdsalz des Tellurs.

Chlortellur. Das Tellur giebt keine der Tellursäure entsprechende Chlorverbindung. Man kann die Tellursäure in concentrirter Salzsäure auflösen, und erhält sie unverändert wieder, wenn man die Salzsäure freiwillig abdunsten läſst. Tellursaures Kali oder Natron in Salzsäure gelöst und dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt, giebt Kalium- oder Natriumchlorid und Tellursäure, durcheinander krystallisirt.

Tellurchlorid [1]) kann auf trocknem wie auf nassem Wege dargestellt werden. Ich werde zunächst von dem auf trocknem Wege erhaltenen sprechen. Leitet man Chlorgas über gepülvertes Tellur, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur der Luft keine Einwirkung zwischen ihnen, erhitzt man aber das Tellur gelinde, so geschieht die Verbindung mit solcher Lebhaftigkeit, daſs man, wenn zugleich hinreichend Chlor vorhanden ist, sogar Feuer ausbrechen sehen kann. Wenn die Temperatur während der Absorption des Chlors hoch genug ist, so schmilzt das überschüssige Tellur mit der neugebildeten Chlorverbindung zusammen, und diese bildet nun eine schwarze, dickflieſsende Flüssigkeit, welche fortfährt Chlor zu absorbiren, bis sie endlich anfängt durchsichtig dunkelroth und endlich dunkelgelb zu werden.

1) Hiemit bezeichne ich die Verbindung, die der tellurigen Säure entspricht.

Nachdem sie durchsichtig geworden, muſs noch eine Zeit lang Chlorgas in Ueberschuſs hinüber geleitet werden, wenn sie vollkommen damit gesättigt seyn soll. Beim Erkalten hellt sich die Farbe zu reinem Citronengelb auf, und im Moment, da die Verbindung erstarrt, krystallisirt sie durch und durch, und wird schneeweiſs. Ist sie in fester Gestalt gelblich, so enthält sie noch Chlorür aufgelöst.

Ihre Eigenschaften sind folgende. Sie ist weiſs, durch und durch krystallisirt, schmilzt leicht, wird dann gelb, und endlich, kurz ehe sie in's Kochen kommt, dunkelroth. Sie kocht erst bei sehr hoher Temperatur und unter Aufspritzen, daher sie schwer zu destilliren ist. Ihr Gas ist dunkelgelb, und verdichtet sich in kalter und trockner Luft zu einem weiſsen, nicht krystallinischen Mehl. In offner Luft zerflieſst das Tellurchlorid, schneller als Chlorcalcium, zu einer klaren gelben Flüssigeit, welche allmälig milchig wird, und endlich, unter Verdunstung von Salzsäure, zu einem weiſsen, erdartigen basischen Salze eintrocknet. Von Wasser wird das Chlorid zersetzt. In kochendem Wasser löst es sich unzersetzt. Bei langsamer Erkaltung setzt dann die Lösung tellurige Säure in Krystallen ab, welche oft ziemlich groſs werden und mit kleineren Krystallen eines basischen Salzes gemengt sind. Von Salzsäure wird das Chlorid unzersetzt gelöst, und diese Lösung kann, wenn die Menge der Salzsäure hinreichend war, ohne Fällung mit Wasser verdünnt werden.

Auf nassem Wege erhält man das Chlorid durch Auflösung der tellurigen Säure in Salzsäure. Die Farbe dieser Lösung ist gesättigt gelb, selbst wenn die angewandten Bestandtheile derselben vollkommen farblos waren. Diese Farbe ist dem Chlorid in flüssiger Gestalt eigenthümlich und beruht nicht auf fremden Einmengungen. Sie verschwindet ganz, wenn dieſs Chlorid vom Wasser zersetzt wird. Dunstet man das auf nassem Wege

bereitete Chlorid auf dem Wasserbade ab, bis der Ueberschuſs der angewandten Salzsäure verflogen ist, so bleibt ein blaſsgelber, durchsichtiger Rückstand, welcher sich bei dieser Temperatur nicht mehr verändert, und nach dem Erkalten hart und klar bleibt. Ich habe ihn nicht analysirt, halte ihn aber für eine basische Verbindung, weil er sehr träge zerflieſst, dabei sogleich milchweiſs wird, und nicht wie das Chlorid eine klare Flüssigkeit liefert.

Es ist übrigens schwer, ein basisches Tellurchlorid von bestimmtem Verbindungsgrad hervorzubringen, denn das Wasser scheidet leicht alles zurückgehaltene Chlorid von der neugebildeten tellurigen Säure ab. Schon die Krystalle, welche sich aus einer Auflösung des Chlorids in kochendem Wasser absetzen, werden bei Erhitzung zersetzt, unter starker Verknisterung, der tellurigen Säure und unter boraxähnlichem Aufschwellen des eigentlichen basischen Salzes. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse ist weit leichter schmelzbar als tellurige Säure und wird nach dem Erkalten durchsichtig. Auch nach langem Glühen enthält sie Chlor. Wenn kein Chlorid mehr übergeht, kommt ein krystallinisches Sublimat. Dieses Sublimat ist ein basisches Salz, welches dem Wasser, mit welchem es digerirt worden, die Eigenschaft ertheilt, bei Vermischung mit salpetersaurem Silberoxyd, Chlorsilber fallen zu lassen. Man erhält indeſs davon ganz wenig. Bei einem analytischen Versuch mit diesem krystallinischen Körper erhielt ich gegen 1 At. Chlorsilber 4 At. Telluroxyd, welches die Zusammensetzung $\mathrm{Te}\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l} + 3\ddot{\mathrm{Te}}$ anzeigt.

Ich lieſs eine Portion Chlorid zerflieſsen und an der Luft allmälig eintrocknen, analysirte es darauf durch Destillation, nachdem es in einer Retorte bei einer Temperatur über 100° C. getrocknet worden, wobei es etwas Feuchtigkeit gab und von 1,240 auf 1,234 reducirt wurde. Diese gaben 0,088 sublimirtes Chlorid. Die rückständi-

gen 1,146 wurden durch kohlensaures Natron zerlegt, die Lösung mit Salpetersäure versetzt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt; so gaben sie 0,1692 Chlorsilber, entsprechend 0,11734 Tellurchlorid, welches, den zuvor erhaltenen 0,088 hinzugefügt, 0,20534 Chlorid ausmacht. Das basische Salz bestand also aus 0,20534 Chlorid und 1,0287 telluriger Säure, was sehr nahe mit: Te Cl + 6 Te übereinstimmt. Wird das Chlorid mit kaltem Wasser verdünnt und der Niederschlag gewaschen, so findet man keine Spur von Chlorid mehr darin, die tellurige Säure giebt beim Schmelzen kein Sublimat und krystallisirt beim Erkalten.

Tellurchlorür. Diese Verbindung, deren Zusammensetzung H. Rose zu Te Cl festgesetzt hat, erhält man, wenn man das Chlorid mit gleichem Gewichte gepülverten Tellurmetalls vermischt und das Chlorür sodann davon abdestillirt. Beim ersten Erscheinen in der Luft des Apparats ist das Gas purpurfarben; bei fortgesetzter Destillation aber, wenn die Luft entfernt ist, zieht es sich sehr in's Gelbe. Das überdestillirte Chlorür zeigt wenig oder gar keine Zeichen von Krystallisation; es ist schwarz, leicht schmelzbar, flüchtiger als das Chlorid, erdig im Bruch, giebt ein gelbgrünes Pulver, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und umgiebt sich dabei mit einem klaren Tropfen, welcher von mehr Wasser sogleich milchig wird. Von zugesetztem Wasser wird es durch Bildung von telluriger Säure milchweifs, und von zugesetzter Salzsäure wird es metallisch, dadurch, dafs die tellurige Säure, welche das abgeschiedene Metallpulver zuvor bedeckte, nun aufgelöst wird. Rose hat gezeigt, dafs die eine Hälfte seines Tellurgehalts reducirt und die andere in tellurige Säure verwandelt wird.

Das Chlorür läfst sich in allen Verhältnissen mit dem Chlorid zusammenschmelzen; von einem geringen Chlorürgehalt wird dieses beim Schmelzen dunkelroth und nach dem Erkalten gelblich; von einem gröfseren wird

es beim Schmelzen undurchsichtig und nach dem Erkalten schwarz. Die geringste Quantität eines organischen Stoffs, welche zu dem wasserfreien Chloride kommt, färbt diefs gelb, und, wenn man es dann stärker erhitzt, sieht man das violette Gas des Chlorürs sich bilden, und einen schwarzen Anflug die kälteren Theile des Apparats bekleiden.

Andererseits läfst sich das Chlorür in allen Verhältnissen mit Tellur zusammenschmelzen. Wenn das Metall hernach im Destillationsgefäfs einer stärkeren Hitze ausgesetzt wird, so geht wohl zuerst Chlorür über, aber die niederen Chlorverbindungen, welche das Metall bildet, sind so wenig flüchtig, dafs der Rückstand von metallischem Tellur, welcher mehre Minuten lang in einer das Glas erweichenden Hitze erhalten worden, noch Chlor enthält, und eine noch gröfsere Menge davon enthalten die dabei sublimirten metallischen Tropfen. Das Metall behält dabei sein glänzendes metallisches Ansehen, und man würde darnach kein Chlor darin vermuthen; allein es ist dann leichter zu pülvern, schmeckt nach einigen Augenblicken sauer auf der Zunge, und röthet feuchtes Lackmuspapier, auf welches man es gelegt hat. Die beste Weise, die letzte Spur von Chlor fortzuschaffen, besteht entweder darin, dafs man es in Wasserstoffgas schmilzt, oder darin, dafs man das gepülverte Metall erst mit etwas Salzsäure und dann mit Wasser auskocht.

Auch mit Chlorsilber schmilzt das Tellur zusammen und bildet eine metallisch glänzende harte, weifse, im Bruche krystallinische Masse, welche sich ansehen läfst als bestehend aus Tellursubchlorür und Tellursilber, zusammengeschmolzen mit überschüssigem Tellur.

Doppelchlorüre. Von diesen habe ich nur drei dargestellt, da sie zum Beweise der Existenz dieser Art von Verbindungen ganz hinreichend sind.

Kalium-Tellur-Chlorid. Löst man Chlorkalium in einer sauren Auflösung der tellurigen Säure in Salzsäure

und läfst diese Lösung freiwillig abdunsten, so schiefst erst etwas Chlorkalium farblos an; sodann, wenn die Masse Syrupsconsistenz erreicht hat, schiefsen darin schöne citronengelbe Krystalle des Doppelsalzes an, welche durch Auspressen zwischen Fliefspapier von der Mutterlauge befreit werden können. Sie werden sowohl vom Wasser als von wasserfreiem Alkohol zerlegt, bleiben in trockner Winterluft unverändert, zerfliefsen aber in Luft von gewöhnlicher Feuchtigkeit.

Ammonium-Tellur-Chlorid erhält man durch Zusatz von Salmiak zur Lösung des Chlorids. Es schiefst leichter als das vorhergehende an, in schön citrongelben Octaëdern, die sehr oft hemitropisch und zuweilen zu regelmäfsig sechsseitigen Blättern abgestumpft sind. Der Ueberschufs des Salmiaks schiefst zwischen diesen Krystallen in farblosen Würfeln an. Es wird vom Wasser und wasserfreien Alkohol zerlegt. In einer geringen Menge Wasser löst das Salz sich unzersetzt, aber die Lösung ist dann farblos. Die Farbe kömmt erst beim Anschiefsen wieder zum Vorschein.

Ammonium-Tellur-Chlorür erhält man, wenn ein tellurigsaures Salz mit Salmiak vermischt und sublimirt wird. Erst gehen Ammoniak und Wasser fort, und dann erhält man ein schwarzes Sublimat, welches dieses Salz ist. Diefs ist im Bruche gelblich, krystallinich strahlig, und giebt ein grüngelbes Pulver. Uebergossen mit sehr wenig Wasser wird es erstlich weifs, aber die abgesetzte tellurige Säure löst sich wieder auf, und man erhält, besonders wenn das Gemenge etwas erwärmt wird, eine wasserklare Flüssigkeit, welche metallisches Tellur niederfallen läfst, das das krystallinisch Strahlige in der Textur des Salzes beibehält. Viel Wasser scheidet tellurige Säure ab, von welcher das Metallpulver mit etwas Salzsäure abgewaschen werden kann. Die Salmiaklösung setzt bei freiwilligem Verdunsten Salmiakkrystalle ab, gemengt mit dem zuvor genannten gelben octaëdrischen Doppelsalze.

Bromtellur. Tellurbromid. Brom und Tellur verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur der Luft unter Wärmeentwicklung. Die Verbindung wird am leichtesten erhalten, wenn man in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, welche in Schnee oder eiskaltes Wasser gestellt ist, Brom hineinschüttet, darauf gepülvertes Tellur hinzusetzt, und dann und wann etwas umrührt. Der Ueberschufs vom Brom, welcher noch mit dem Bromid verbunden bleibt, kann im Wasserbade abdestillirt werden, wobei das Bromid mit brandgelber Farbe zurückbleibt.

Die Eigenschaften des Bromids sind folgende. Es schmilzt leicht zu einer dunkelrothen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine krystallinische Masse wird. Beim Sublimiren bildet es ein dunkelgelbes Gas, welches sich theils zu einem gelben Mehl, theils zu blafsgelben Krystallnadeln verdichtet. An der Luft zieht es sehr langsam Feuchtigkeit an. Von sehr wenig Wasser wird es unverändert gelöst, von mehr aber zersetzt in Bromwasserstoffsäure und in ein basisches Salz, welches, je nach dem Ueberschufs an Basis, entweder weifs oder gelblich ist, und von einer gröfseren Menge Wasser ebenfalls zersetzt wird. Die Lösung des Bromids in Wasser, über Schwefelsäure abgedunstet, schiefst, nachdem sie Syrupsconsistenz erlangt hat, in schön dunkelrothen, rubinrothen, rhombischen Tafeln an, welche, wenn sie nach Eintrocknung der Lösung sich noch halten, ihr Krystallwasser verlieren, und gelblich, erdartig werden. Das wasserhaltige krystallisirte Bromid zerfliefst an der Luft mit einer ganz ungewöhnlichen Schnelligkeit.

Das Verhalten des Bromids zum Wasser ist in so fern interessant, als die Flüssigkeit durch ihre Farbe anzeigt, wann sie unzersetztes Bromid, und wann sie tellurige Säure und Bromwasserstoffsäure enthält; im ersten Fall ist die Lösung gelb, im zweiten farblos. Concentrirt sich die letztere Lösung wieder durch Abdunsten, so-

sieht man sie an den Rändern allmälig wieder gelb werden, und endlich bleibt eine Lage von zerflossenem Bromid zurück. Dunstet man sie auf dem Wasserbade ab, so geht Bromwasserstoffsäure mit den letzten Portionen Wasser fort, und auf dem Glase bleibt ein brandgelber, firnifsartiger Ueberzug zurück, welcher an der Luft nicht zerfliefst, und auch in der kleinsten Menge von zugesetztem Wasser milchweifs wird. Es ist folglich ein basisches Bromid, analog dem auf entsprechende Weise gebildeten basischen Chlorid.

Das aus einer Lösung in siedendheifsem Wasser beim Erkalten abgesetzte basische Bromid hält seinen Bromgehalt noch hartnäckiger zurück als das Chlorid seinen Chlorgehalt. Es ist körnig, schwillt beim Schmelzen nicht auf, wie das basische Chlorid, und giebt bei der Destillation viel Bromid. Nachdem es einige Minuten lang geglüht worden, hält es noch Brom zurück, und wird beim Erkalten gelb und krystallinisch; erst nachdem es sehr lange in glühendem Flufs erhalten worden ist, wird es nach dem Erkalten milchweifs, wie reine tellurige Säure.

Doppelsalze vom Bromid. Diese sind von schön zinnoberrother Farbe und lassen sich mit grofser Leichtigkeit bilden. Näher untersucht habe ich blofs eins, nämlich das *Kalium-Tellur-Bromid.* Man erhält es am leichtesten, wenn man die Auflösung des Bromids mit etwas Chlorkalium versetzt. Es schiefst bei freiwilligem Verdunsten in grofsen schönen Krystallen an, die rhombische Tafeln bilden und gewöhnlich hemitropisch sind, mit einem der scharfen Winkel einspringend. Auch erhält man kurze rhombische Prismen, deren Basis gleiche Winkel wie die Tafeln zu haben scheint. Die Krystalle halten sich an der Luft, werden aber sowohl von viel Wasser als von Alkohol zerlegt. Endlich bleibt eine Mutterlauge von Tellurchlorid und Tellurbromid zurück, viel blässer von Farbe als die vom Bromid allein.

Bromür. Das Bromid kann in allen Verhältnissen

mit gepülvertem Tellur zusammengeschmolzen werden, und dabei gilt alles, was ich beim Chlorid angeführt habe. Destillirt man eine solche Verbindung, so bekommt man eine bestimmte Verbindungsstufe, welche ein violettes Gas und sodann ein schwarzes Sublimat giebt; letzteres kann man in feinen schwarzen Krystallnadeln erhalten. Das Bromür ist leicht schmelzbar, schwarz, nicht krystallinisch im Bruch, ohne besonderen Glanz und zersetzbar vom Wasser. Die Beschreibung des Chlorürs kann eben sowohl eine Beschreibung des Bromürs seyn.

Jodtellur. Das Verhalten des Tellurs zum Jod ist besonders merkwürdig. Es läfst sich nämlich in allen Verhältnissen mit demselben verbinden. Schmilzt man Jod in einer Glasröhre, läfst ein Stückchen Tellur hineinfallen, schüttelt es einige Augenblicke um und giefst das Jod ab, so ist diefs durch und durch tellurhaltig. Es giebt mit Wasser langsam eine äufserst dunkelbraune Lösung, die indefs wenig aufgelöst enthält, mit schwefligsaurem Ammoniak farblos wird und auf Zusatz von Salzsäure metallisches Tellur fallen läfst. Andererseits läfst sich eine geringe Menge Jod mit jeder beliebigen Menge Tellur zusammenschmelzen. In demselben Maafse, als diese Körper die Eigenschaft haben, sich in allen Verhältnissen zu verbinden, ist es auch schwer, eine bestimmte Verbindung von ihnen hervorzubringen. Auf trocknem Wege läfst sich nur das Jodür darstellen. Man reibt Jod und Tellur zusammen, und erhitzt das Gemenge ganz gelinde in einer von zwei Kugeln, welche ganz nahe aneinander aus einer Glasröhre ausgeblasen sind. Das Jod destillirt ab und schiefst in der andern Kugel an, während der übrige Theil der Kugel, welche das Gemenge enthält, innerlich mit einem schwarzen Sublimat überzogen wird, welches das Jodür ist. Die Hitze mufs sehr gelinde seyn, wenn nicht das Jodür anfangen soll sich zu zersetzen, Jod zu verlieren und eine mit Tellur übersättigte metallische jodhaltige Masse zurücklassen soll.

Das *Jodür* hat folgende Eigenschaften. Es ist schwarz mit einigem Metallglanz auf seiner Oberfläche, schmelzbar, flüchtig, in leichten krystallinischen Daunen zu erhalten, im geschmolzenen Zustand nicht krystallinisch im Bruch, wird vom Wasser gar nicht angegriffen, weder von kaltem noch siedendem, zersetzt sich aber mit Hinterlassung von metallischem Tellur, wenn es mit Ammoniak oder Salzsäure destillirt wird. Von einer starken und schnellen Hitze wird es zersetzt, und giebt Jod, mit Hinterlassung einer tellurreicheren Jodverbindung.

Jodid. Auf nassem Wege erhält man diese Verbindung nur unvollkommen, wenn Jod- und Tellurpulver zusammen digerirt werden. Nach längerer Einwirkung bildet sich eine dunkelbraune Auflösung, welche bei Abdunstung im Wasserbade bald weniger gefärbt wird und einen sehr geringen schwarzen Rückstand hinterläfst, welcher sich äufserst langsam mit braunen Farbe im Wasser löst. In der Abdampfglocke sieht man während des Abdunstens die Luft sich durch Jod färben, und diese Auflösung ist eigentlich nichts anderes gewesen als eine Lösung von Jod in Wasser, begünstigt durch eine geringe Spur des Jodids, welches sich bildete, und die Auflösung oder Bildung von mehr verhinderte.

Am besten erhält man das Jodid, wenn man tellurige Säure, die zuvor zu feinem Pulver zerrieben worden ist, in einer bedeckten Flasche mit Jodwasserstoffsäure übergiefst und digerirt. Dadurch bildet sich Jodid, von welchem eine kleine Menge sich in der Säure auflöst, welche sich bald tief dunkelbraun färbt; die Masse backt zusammen, wird dunkelgrau und stellt endlich Jodid dar. Der hauptsächlichste Theil bleibt auf diese Weise ungelöst, und bildet feine, fast schwarze, abschmutzende Körner. Die abgegossene braune Lösung kann über Schwefelsäure im luftleeren Raum, worin zugleich zur Aufnahme des Jods und der Jodwasserstoffsäure eine Portion ungelöschten Kalks hineingebracht worden ist,

abgedunstet werden, wobei dann das Jodid zurückbleibt, eine wenig bedeutende, unregelmäfsige, eisengraue, metallischglänzende prismatische Krystallisation bildend. Das Jodid wird bei der Sublimation zersetzt. Es schmilzt und geräth in's Kochen, wobei erst reines und dann immer mehr und mehr tellurhaltiges Jod entweicht, bis endlich jodhaltiges Tellurmetall zurückbleibt. Für sich allein ist es wenig löslich, vielleicht gar ganz unlöslich in Wasser; seine Löslichkeit darin wird bedingt durch Bildung von einem basischen Salze und von Jodwasserstoffsäure, welche das Jodid auflöst. Es läfst sich mit kaltem Wasser waschen, ohne dafs es sichtbar aufgelöst und das Wasser gefärbt wird; wenn man aber das Waschwasser bis zu einem geringen Rückstand verdunstet, wird es zuletzt braun. Legt man das gewaschene Jodid feucht auf Fliefspapier, so wird auch dieses rund herum braun, während die eingesogene Flüssigkeit forttrocknet. Uebergiefst man das Jodid mit kochendem Wasser und digerirt es eine Weile damit im Wasserbade, so erhält man eine dunkelbraune Auflösung, und ein braungraues basisches Salz, von gleicher Form wie das angewandte Jodidkorn, bleibt ungelöst, und verändert seine Farbe nicht in Weifs, wenn es mehrmals mit frischem Wasser gekocht wird. Die dunkelbraune Jodidlösung trübt sich nicht bei Verdünnung mit Wasser; beim Abdunsten in der Wärme giebt sie Jod und Jodwasserstoffsäure aus, ohne anders getrübt zu werden als durch Absetzung von Jod auf ihrer Oberfläche; endlich bleibt Jodid als eine graue, metallisch glänzende, mehr oder weniger deutlich angeschossene Masse zurück. Es ist in Alkohol löslich, aber selbst im wasserfreiem mit theilweiser Zersetzung.

Basisches Tellurjodid wird auf die eben angeführte Weise erhalten, wenn man das feingeriebene Jodid mit siedendem Wasser übergiefst und digerirt. 100 Th. Tellurjodid hinterliefsen auf diese Weise 36,5 Th. eines blafsgraubraunen Pulvers, welches sehr schwer war. Zwei

Drittel des im Jodid enthaltenen Jods waren in Jodwasserstoffsäure verwandelt worden, um ungefähr $\frac{1}{13}$ des Jodids unzersetzt zu lösen. Das erhaltene basische Salz scheint nicht weiter vom Wasser zersetzt zu werden. Im Destillationsgefäfse erhitzt, schmilzt es äufserst träge, giebt eine Spur von Feuchtigkeit ab, läfst dann Jod mit sehr wenig Tellur entweichen, und endlich, bei Weifsglühhitze, metallisches Tellur in Tropfen sublimiren, zum Beweise, dafs das Jodid auch in dieser Verbindung durch eine höhere Temperatur zersetzt wird.

Wenn Jodwasserstoffsäure mit so viel Tellurjodid als es auflösen kann gesättigt und dann im luftleeren Raum über Schwefelsäure und gelöschten Kalk abgedunstet wird, so erhält man gegen das Ende lange, anscheinend rechtwinklige, vierseitige, schön metallglänzende Prismen; diese scheinen eine Verbindung von *Jodwasserstoffsäure* und *Tellurjodid* zu seyn. Legt man sie in eine Glasröhre, verschliefst diese und hält sie eine Zeit lang in der Hand, so schmelzen sie zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten gesteht. Werden dagegen die Krystalle in einem offenen Glase bis 50° oder 60° C. erhitzt und eine Weile in dieser Temperatur gelassen, so schmelzen sie nicht, aber geben einen braunen Rauch von an der Luft zersetzter Jodwasserstoffsäure, und hinterlassen ein glanzloses poröses Skelett von der Form der Krystalle, bestehend aus Tellurjodid. Wasser zersetzt dieselben, scheidet Jodid ab, und giebt eine braune Lösung von Jodid in Jodwasserstoffsäure.

Doppeljodide. Das Jodid verbindet sich mit andern Jodverbindungen. Man erhält sie am besten, wenn man die concentrirte Auflösung des Jodids in Jodwasserstoffsäure genau mit Alkali sättigt, oder mit der Lösung derjenigen Jodverbindung vermischt, welche mit ihr das Doppelsalz geben soll. Dagegen ist es sehr schwer, bereits abgesetztes Jodid in der Lösung eines Alkaliumjodid aufzulösen. Wenn diese Lösung einer freiwilligen Verdun-

stung überlassen wird, so schiefst das Doppelsalz in eisengrauen, metallisch glänzenden Krystallen an, deren Flächen ungemein spiegelnd sind. Sie lösen sich leicht in Wasser mit brauner Farbe, und ertragen, bis zur anfangenden Trübung der Lösung, einen bedeutend gröfseren Zusatz von Wasser als die entsprechenden Chlor- und Bromdoppelsalze. Der Niederschlag ist immer nur gering.

Kalium-Tellur-Jodid schiefst theils in Prismen, theils in rhomboëdrischen Blättern an, welche, wie es scheint, mit dem entsprechenden Bromdoppelsalz von gleicher Form sind.

Natrium-Tellur-Jodid ist ein in Wasser und Alkohol sehr lösliches Salz, welches durch Abdunsten in der Wärme nur schwer zum Anschiefsen zu bringen ist. Es wird dabei nicht metallisch glänzend, sondern braun, hält chemisch gebundenes Wasser und zerfliefst an feuchter Luft.

Ammonium-Tellur-Jodid schiefst in Krystallen an, welche dieselben Arten von Formen zeigen wie das entsprechende Chloriddoppelsalz. Das überschüssige Ammoniumjodid schiefst auch hiebei zwischen dem Doppelsalz in Würfeln oder rechtwinkligen Blättern an. Es löst sich in wasserfreiem Alkohol.

Jodwasserstoffsäure und *Tellursäure* mit einander vermischt, geben eine braune klare Lösung, auch wenn mehr Tellursäure hinzukommt als die Jodwasserstoffsäure zerlegen kann. Da bei dieser Gelegenheit kein Jod gefällt wird, so geht daraus hervor, dafs eine Verbindung von 1 At. Tellur mit 3 Doppelatomen Jod im Wasser löslich ist; aber diese Verbindung läfst sich nicht in fester Gestalt erhalten, denn bei freiwilliger Verdunstung setzt die Flüssigkeit gewöhnliches Tellurjodid ab, während die Tellursäure ringsum an dem Rande farblos krystallisirt. Das eine Doppelatom Jod geht also beim Abdunsten mit dem Wasser fort. Auch wenn ich die beiden Säuren in so concentrirten Lösungen mit einander vermischte, dafs

einige Augenblicke nach ihrer Vermischung ein fester schwarzer Körper abgesetzt ward, bestand dieser doch aus dem gewöhnlichen Jodid, und gab, bei Behandlung mit siedendem Wasser, die dunkel gefärbte gewöhnliche basische Jodidverbindung.

Fluortellur. Von diesem habe ich nur das Fluorid hervorbringen können. Man erhält es durch Auflösung der tellurigen Säure in Fluorwasserstoffsäure. Wenn diese Lösung auf dem Wasserbade so weit abgedunstet wird, dafs ein klarer farbloser Syrup übrig bleibt, so schiefst dieser beim Erkalten in milchweifsen Wärzchen an, die ein basisches Salz zu seyn scheinen. Werden diese Krystalle hernach weiter erhitzt, so geben sie, während sie schmelzen, Wasser und etwas freie Fluorwasserstoffsäure von sich. Darauf kommt Tellurfluorid. Dieses fing ich in meinem Versuch auf die Weise auf, dafs ich in die Mündung des Platintiegels, welcher die Fluorverbindung enthielt, einen gröfseren Platintiegel setzte, so dafs er diese Mündung ganz verschlofs, und in diesen Tiegel Wasser gofs, welches während des Versuchs durch Eis abgekühlt wurde. Wenn der Boden des unteren Tiegels zu glühen anfing, wurde der Versuch abgebrochen. Das sublimirte war vollkommen durchsichtig, weich oder halbflüssig in der Wärme, und in der Kälte eine starre Masse, welche so schnell zerflofs, dafs sie schon vom Tiegel abflofs, ehe etwas damit vorgenommen werden konnte. Durch Zusatz von mehr Wasser ward tellurige Säure gefällt.

Basisches Tellurfluorid scheint in mehren Verhältnissen bestehen zu können; denn aufser dem milchweifsen körnigen Anschufs, aus welchem das Fluorid sublimirt worden war, fand sich, dafs der geglühte Rückstand, welcher beim Versuch geschmolzen und beim Erkalten zu einer krystallinisch körnigen Masse angeschossen war, noch Tellurfluorid enthielt und Fluorwasserstoffsäure gab, sowohl an das Wasser, mit dem es gekocht wurde, als bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure.

Das Tellurfluorid verbindet sich mit alkalischen Fluoriden zu *Doppelsalzen*. Ich habe nur das mit Fluornatrium untersucht. Es bildet ein unregelmäfsig angeschossenes Salz, welches von kaltem Wasser zersetzt wird, in einer sehr geringen Menge siedendheifsen Wassers aber gelöst werden kann.

Tellurfluorür habe ich in Glasgefäfsen nicht darstellen können, weil das Fluorid, wenigstens das auf nassem Wege erhaltene, eher das Glas zersetzt als dafs es sich mit mehr Tellur verbindet. Ich habe nicht versucht, es in einem Platintiegel hervorzubringen, um denselben nicht mit Tellurmetall zu verderben.

Sauerstoffsalze.

Ueber diese habe ich verhältnifsmäfsig wenig Versuche angestellt. Der Zweck dabei war nicht so sehr, das Verhalten der einzelnen Salze kennen zu lernen, als vielmehr zu ermitteln, in wie weit es Verbindungen gebe, welche bestimmt als Salze mit telluriger Säure zur Basis angesehen werden können. Dafs diefs der Fall sey, haben diese Versuche bestätigt. Dagegen fehlt der Tellursäure diese Eigenschaft gänzlich, und dadurch unterscheidet sie sich von der Vanadin-, Molybdän- und Wolframsäure. Wir können die Salze, worin die tellurige Säure die Basis ist, ohne Anstand *Telluroxydsalze* nennen, so lange vom Tellur kein niederes Oxyd als die tellurige Säure bekannt ist. Ich würde mich indefs dieser Benennung nicht bedienen, wenn sie nicht schon seit langer Zeit angenommen wäre, zumal diejenigen, welche vor mir das Verhalten des Tellurs untersuchten, nur die basischen Eigenschaften seines Oxyds beobachteten.

Die Telluroxydsalze mit Mineralsäuren werden vom Wasser gefällt, und die Säure kann aus den Niederschlägen mit warmen Wasser ausgewaschen werden. Die mit Pflanzensäuren sind jedoch ohne Zersetzung in Wasser löslich. Ihre hauptsächlichste Reaction besteht darin, dafs

sie, nach Vermischung mit Salzsäure, auf Zusatz von einem schwefligsauren Salze metallisches Tellur geben.

Schwefelsaures Telluroxyd. Wird gepülvertes Tellur mit so viel concentrirter Schwefelsäure übergossen, dafs die Masse einen dünnen Brei bildet, und erhitzt man sie nun gelinde, so wird die Masse schön purpurroth. Diese Erscheinung, welche Magnus entdeckte, scheint von einer Auflösung des metallischen Tellurs herzurühren; die Farbe ist dieselbe wie bei Lösungen alkalischer Tellurmetalle, d. h. nicht oxydirter Tellurverbindungen, wodurch also die Meinung, die purpurrothe Farbe rühre von einem Oxydulsalz her, um so mehr ohne Grund erscheint, als ein solcher Oxydationsgrad gar nicht beim Tellur vorhanden zu seyn scheint. Die Purpurfarbe der Lösung hält sich so lange als noch eine Portion Flüssigkeit übrig ist, während der noch ungelöste Theil des Metalls sich auf Kosten der Säure oxydirt und schweflige Säure entwickelt. Erst dann ist die Säure zersetzt, das Ganze in eine weifse Masse verwandelt und alle Spur von Purpurfarbe verschwunden. Setzt man das weifse rückständige Salz einer sehr gelinden Hitze aus, eben hinreichend, die überschüssige Säure zu vertreiben, so bleibt eine weifse, erdartige Masse, ohne Zeichen von Krystallisation zurück. Auf der Zunge bringt sie die Empfindung der Trockenheit hervor, schmeckt aber nach einer Weile metallisch. In einer Retorte erhitzt, schmilzt sie, geräth in's Kochen, giebt wasserfreie Schwefelsäure, und hinterläfst eine leicht schmelzbare gelbe Masse, welche nach dem Erkalten durchsichtig und farblos wie Glas ist. Diefs ist noch ein basisches Salz, welches seine Durchsichtigkeit der Anwesenheit von Schwefelsäure verdankt. In offnem Tiegel umgeschmolzen, geht letztere fort und dann wird das Oxyd beim Erstarren krystallinisch und undurch-

sichtig. Das schwefelsaure Telluroxyd ist löslich in warmer Salpetersäure oder Salzsäure, und die gesättigte Lösung schiefst beim Erkalten in Körnern an. Von Wasser wird es zersetzt, die Schwefelsäure mit einem höchst unbedeutenden Tellurgehalt ausgezogen, und die tellurige Säure zurückgelassen. Ich habe versucht 1 At. gepülverten Tellurs mit 1 At. wasserhaltiger Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure zu übergiefsen. Das Tellur wurde dann vollkommen aufgelöst, aber nach einer Weile setzte sich eine bedeutende Portion telluriger Säure in der von der Salpetersäure gewöhnlich hervorgebrachten Modification ab, und endlich, als die abgegossene Flüssigkeit zur Verjagung der Salpetersäure abgedunstet, und die Schwefelsäure darauf vorsichtig abgeraucht wurde, blieb das schwefelsaure Salz in perlmutterglänzenden Schuppen zurück.

Salpetersaures Telluroxyd existirt nur in Auflösung. Die Salpetersäure versetzt die tellurige Säure kurz darauf in die Modification *a* und die Verbindung mit ihr wird vollkommen aufgehoben.

Oxalsaures Telluroxyd. Pflanzensäuren lösen die tellurige Säure in der Modification *a* nicht merkbar auf, wohl aber leicht die Modification *b*. Das oxalsaure Salz schiefst in Körnern an, zusammengesetzt aus concentrischen Radien. Es löst sich leicht wieder in Wasser.

Essigsaures Telluroxyd scheint nicht existiren zu können. Concentrirte wie verdünnte Essigsäure läfst die tellurige Säure in der Modification *b* ganz ungelöst; sie dunstet vollständig davon ab, und aus der trocknen Masse entwickelt Schwefelsäure keine Spur vom Geruch der Essigsäure.

Weinsaures Telluroxyd ist ein in Wasser leicht auflösliches Salz, welches bei freiwilliger Abdunstung zu einer farblosen, durchsichtigen, strahlig, krystallisirten Masse eintrocknet. Die Auflösung derselben in Wasser wird nicht gefällt: von Alkali, von Boraxlösung, von mo-

lybdänsaurem Ammoniak, von tellursaurem Natron und von Galläpfelaufgufs.

Weinsaures Telluroxyd-Kali. Cremor Tartari löst bei Digestion auch die tellurige Säure von der Modification *a*. Die Verbindung setzt dann, auch wenn man die Säure von der Modification *b* angewandt hat, viel Cremor tartari ab, und trocknet endlich zwischen den Krystallen zu einer klaren firnifsartigen Masse ein. Das Salz wird vom kalten Wasser zersetzt, wird dabei weifs und läfst tellurige Säure ungelöst. Erwärmt man das Gemenge, so löst sich die tellurige Säure wieder auf und bleibt aufgelöst bis zum Erkalten der Flüssigkeit. Behandelt man das wiederum eingetrocknete Salz mit Wasser, so wird sie abermals abgeschieden. In der Vermuthung, die Tellursäure, welche in vielen ihrer Eigenschaften der Borsäure ähnelt, werde sich auch mit dem sauren weinsauren Kali verbinden, löste ich von beiden 1 At. zusammen in Wasser; allein bei Digestionswärme reducirte sich eine Portion Tellur zu Metall, die Flüssigkeit ward gelb, und enthielt nun ein Gemenge von Weinstein und weinsaurem Telluroxydkali aufgelöst.

Citronensaures Telluroxyd erhält man durch Sättigung der Citronensäure mit telluriger Säure von der Modification *b* und freiwilliger Verdunstung der Lösung, wobei das Salz in regelmäfsigen und grofsen, farblosen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen anschiefst, die sich leicht wieder in Wasser lösen.

LVII. *Ueber Beseitigung des schädlichen Raums in der Luftpumpe; von G. Pohl.*

Die Mängel physikalischer und mathematischer Instrumente sind entweder in der allgemeinen und *unvermeidlichen* Unvollkommenheit begründet, die überall bei der practischen Ausführung nur eine *gradweise* Annäherung an das reine Vorbild in der Idee gestattet; oder sie sind *specifisch*, indem sie auf einer fehlerhaften Anordnung der Theile des Apparats beruhen, die *vermieden* und mit einer zweckmäſsigeren Einrichtung vertauscht werden kann. Die Frage, zu welcher von beiden Klassen der Mangelhaftigkeit das unter dem Namen des schädlichen Raums bekannte Uebel unserer Luftpumpen zu zählen sey, beantwortet sich vermöge der Natur des Gegenstandes von selbst ohne weitläufige Entscheidung. Man sieht sehr bald, daſs man es dabei keineswegs etwa mit einem bloſs graduellen Mangel, sondern mit einer wirklich specifischen Fehlerhaftigkeit in der Anlage und Einrichtung des Instruments selbst zu thun habe. Es ist mithin aus theoretischem und practischem Gesichtspunkt gleich wichtig, jenen Uebelstand nicht bloſs, wie es meistens geschehen ist, nur zu mildern und theilweise zu heben, sondern durch eine zweckmäſsige Construction ganz und aus dem Grunde zu beseitigen. Denn so viel Erfordernisse es übrigens sind, auf welchen noch auſser der Vermeidung des schädlichen Raums die Güte einer Luftpumpe beruht, so unerläſslich scheint es doch, jenes Gebrechen zu beseitigen, in welchem gerade ein Hauptinstrument unseres physikalischen Apparates noch bis heute mit dem Makel seiner ersten fehlerhaften Einrichtung behaftet geblieben ist, und welches, gegen die in anderen Beziehungen mühvoll errungenen Vorzüge dieses Instrumentes

durch die Beschränkung seiner Leistung und durch den Widerspruch mit dem reinen Begriff desselben, nur um so störender und mahnender hervortritt.

Das Verfehlte der bisherigen Einrichtung bei den Hahnluftpumpen besteht darin, dafs der innere Raum des Stiefels durch den Körper, welcher ihn eigentlich unmittelbar abzuschliefsen bestimmt ist, nämlich durch den Hahnwirbel, nicht unmittelbar, sondern noch erst durch den Zwischenkörper der Hahnenhälse und des Stiefelbodens geschlossen wird, die nun ihrerseits weiter mit gebieterischer Nothwendigkeit den Kanal fordern, der durch ihre Masse hindurch zwischen Stiefel und Hahnwirbel sich erstreckt, und den ausschliefslichen Sitz des Uebels bildet. So lange nicht an die radicale Ausmerzung dieses schädlichen Zwischenraums gedacht ist, scheint wenigstens unter allen Vorkehrungen gegen seine nachtheilige Wirkung diejenige, wodurch vermöge eines am Boden des Embolus befindlichen Kegels jener ebenfalls konisch geformte Kanal beim Rückgange des Kolbens verstopft wird, die wirksamste zu seyn. Die Erfahrung lehrt indefs bald auch die Unzulänglichkeit dieser versuchten Abhülfe erkennen. Füllt der kegelförmige Zapfen den zu schliefsenden Kanal nicht genau aus, so ist wenig oder nichts gewonnen; tritt hingegen der Zapfen, die Oeffnung genau verschliefsend, bis zur Berührung mit dem Hahnwirbel hinab, so wird unvermeidlich die Oberfläche des letzteren durch Stofs oder bei seiner Umdrehung durch das Hinstreifen an der Zapfenspitze beschädigt und mit dem Hahn das ganze Instrument sehr bald völlig unbrauchbar gemacht.

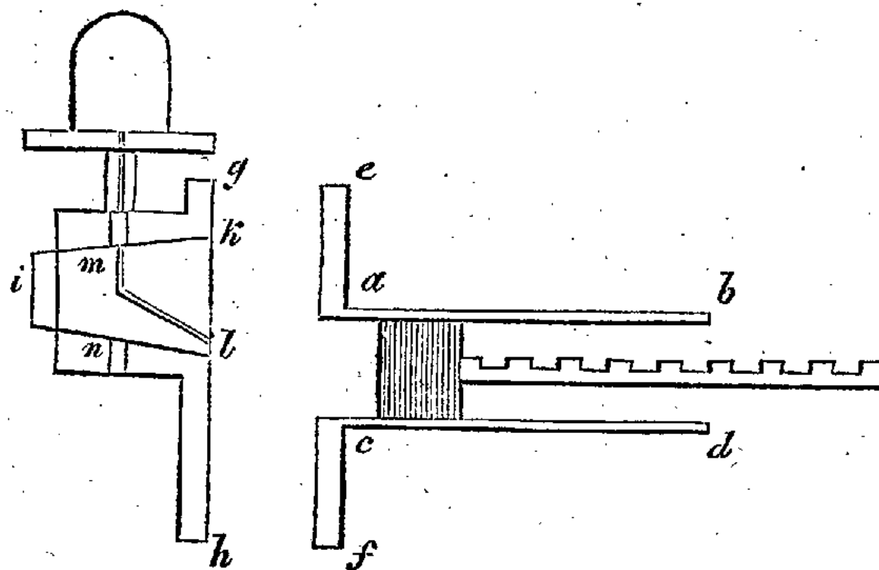
Von sonstigen Einrichtungen ist mir keine bekannt, in welcher das Grundübel auf reelle Weise vollständig beseitigt wäre, bis auf die vom Pariser Mechanikus Fortin aufgestellte Species, die aber keine Hahnluftpumpe, auch keine gewöhnliche Ventilpumpe ist, sondern dadurch, dafs der ganze Stiefelboden wie ein Schieber in luftdicht

schliefsenden Fugen beweglich ist, auf ganz eigenthümliche Weise von allen übrigen Constructionsformen abweicht. Gerade aber durch diese Schieberplatte, die zwar wie ein Hahnwirbel die Communication mit der Campane und äufseren Luft abschliefst, aber ohne wie jener noch durch die ihn umgebende Hülsenwand vom inneren Cylinderraum getrennt zu seyn, ist hier die bei den sonstigen Hahnluftpumpen erforderliche Einführung des schädlichen Kanals ganz und gar beseitigt. Die Schieberplatte ist in angemessener Entfernung zweimal senkrecht gegen ihre Fläche durchbohrt und von diesen Durchbohrungen wird je eine, entweder für die Communication mit der Campane oder mit der äufseren Luft, durch Verschiebung der Platte, an die pafsliche Stelle im inneren Raum des Stiefels gebracht, während die andere aufserhalb desselben fällt. Die Luft, welche nach jedesmaliger Evacuation in der mit der Campane communicirenden Durchbohrung zurückbleibt, behält auf diese Weise, da die Durchbohrung zugleich, wenn sie aus dem Bereich des inneren Stiefelraums bei der Verschiebung hinaustritt, zwischen genau anschliefsenden Platten sich bewegt, den jedesmaligen Grad der Verdünnung mit dem in der Campane bis zum nächstfolgenden Evacuationszuge ungeändert bei, so dafs bei der Wirkung des Instruments, unter sonst geeigneten Eigenschaften, die störende Intervenienz des schädlichen Raums hiernach ganz überwunden ist. Wie schwierig es aber sey, den luftdichten Schlufs des Schiebers zwischen den Fugen und Deckplatten mit dem erforderlichen Parallelismus der Flächen zu erhalten, wie sehr das Instrument durch die Mühe und Kunst der Bearbeitung, welche dieser Theil desselben fordert, vertheuert werde, und wie wenig es deshalb zu gemeinnützigem Gebrauche geeignet sey, bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung.

Dagegen hat die Einrichtung einer Hahnluftpumpe, welche sich mir als zweckgemäfs dargeboten hat, und die

ich hier kürzlich beschreiben will, den Vortheil ungleich leichterer Ausführbarkeit vor der Fortin'schen Zusammenstellung voraus, während der schädliche Raum und seine nachtheilige Wirkung in ihr eben so vollständig und von Grund aus beseitigt sind, als in jener. Die wesentliche Bedingung, auf welche es, wie bereits oben bemerkt ist, hier ankommt, dafs zwischen der Stiefelmündung und dem sie sperrenden Körper keine Zwischenwand mit einem besonderen Kanal sich befinde, schliefst nämlich keineswegs den Gebrauch eines gewöhnlichen Hahns aus; nur fordert sie statt der bisher überall beibehaltenen Lage desselben, in welcher ein Theil der Hülse zwischen dem Wirbel und der Stiefelmündung sich befindet, eine solche, in welcher dieses störende Zwischenglied vermieden und die Schliefsung unmittelbar durch den Wirbel selbst bewerkstelligt wird; das heifst, sie fordert statt der bisher gewöhnlichen Lage des Hahns, die seine Axe beständig der Quere nach, senkrecht gegen die Stiefelaxe gekehrt seyn liefs, eine solche, in welcher die Axe des Hahns mit der Axe des Stiefels parallel gerichtet ist. Diese an sich einfache Aenderung ist das wesentlichste Moment der ganzen Combination, gemäfs welcher die übrigen zum Zweck gehörigen Bestimmungen sich ohne Schwierigkeit ergeben. Man sieht demnächst bald, dafs die *Stirnfläche* des Wirbels, d. h. diejenige seiner beiden kreisförmigen Begränzungen, welche nach dem Innern des Stiefels gekehrt ist, in der Ebene des Stiefelbodens liegen müsse, und zwar excentrisch, damit von den beiden gehörig geleiteten Durchbohrungen des Wirbels jede einzelne für sich durch Drehung desselben entweder frei in den Stiefel ausmünde oder hinter der nach aufsen hervorstehenden Randplatte des Stiefels gedeckt werde; während die entgegengesetzten Mündungen entweder respective zur Campane und nach Aufsen gehen oder an der Hülsenwandung verschlossen anliegen, so oft die vorderen durch die Randplatte des Stiefels gedeckt

sind. Auf diese Weise wird der nämliche Zweck vollkommen so wie in der Fortin'schen Pumpe erreicht; aber statt dafs dort der ganze Stiefelboden beweglich ist, ist es hier nur ein Theil desselben, in welchen die Stirnfläche des Hahnwirbels fällt, und statt dafs dort die Bewegung durch geradlinige Verschiebung einer Platte in Nuten bewirkt wird, geschieht sie hier durch gewöhnliche kreisförmige Drehung eines mit sicherem Schlufs in seiner Hülse gelagerten Hahnwirbels. Das Nähere wird jetzt vollends mit Hülfe der hier beigefügten Durchschnittszeichnung deutlich vor Augen treten.



Es sey *abcd* der Stiefel, an dem nach dem Teller gekehrten Ende mit der gewöhnlichen Randplatte *ef* versehen, die bei dieser Einrichtung nur breiter und füglich noch einmal so breit, als es sonst zu geschehen pflegt, ausgeführt ist. Die eben so grofse Bodenplatte *gh*, welche den Hahn trägt, wird auf die übliche Weise mit Schrauben an die Randplatte, in allen Punkten luftdicht anschliefsend befestigt. Man mufs sie sich also im Folgenden überall der Randplatte unmittelbar und congruent anliegend denken, da sie in der Zeichnung nur Deutlichkeit wegen abgesondert davon vorgestellt ist. Das aufsitzende Hülsenstück und der durchbrochene Theil der Bodenplatte selbst bilden das konische Lager des Hahn-

wirbels *ikl*, der mit seiner Stirnfläche *kl* genau in die Ebene der Bodenplatte *gh* fallen und eben so, wie diese selbst, in allen Punkten an die Randplatte *ef* luftdicht anschliefsen mufs. Die Bewerkstelligung dieses innigen Contacts hat für einen einigermafsen geübten Künstler keine Schwierigkeit; mehr Geschick und überlegte Behandlung erfordert es, bei der excentrischen Lage des Hahns die senkrechte Stellung seiner Axe gegen die Ebene der Platte in dem Grade genau zu erhalten, dafs bei der Drehung um sich selbst seine Stirnfläche in der Ebene der Platte bleibe oder diese wenigstens nicht merklich verlasse. Die Axe des Hahns ist so weit aus dem Centrum der Platte gerückt, dafs der gröfste Theil der Stirnfläche von der Randplatte des Stiefels in *ae* bedeckt wird, und nur ein kleiner Abschnitt bei *l* innerhalb des Stiefels in die eigentliche Grundfläche desselben hineinfällt. Das Hülsenstück des Hahns ist an zwei entgegengesetzten Stellen bei *m* und *n* mit Oeffnungen versehen, deren eine *m* zum Teller, die andere *n* nach Aufsen in die Atmosphäre geht. Giebt man dem Stiefel eine horizontale Lage, so kann, wie es in der Zeichnung angedeutet ist, der Teller mit der Campane gleich über dem Hülsenstück des Hahns angebracht seyn; bei einer stehenden Stellung des Stiefels bedarf es des gewöhnlichen längeren Communicationsrohrs zwischen beiden.

Die eine von den Durchbohrungen des Hahnwirbels ist in der Zeichnung in der Lage angegeben, vermöge welcher sie mit dem einen Ende bei *m* in den Teller und mit dem andern durch den Abschnitt bei *l* unmittelbar in den Stiefel mündet. Wenn demnächst durch Bewegung des Kolbens vom Stiefelboden abwärts eine Verdünnung der Luft in der Campane bewirkt ist, und man sodann den Hahnwirbel, durch Drehung eines bei *i* angebrachten Hebelarms, eine Viertelwendung machen läfst, so rücken die Mündungen der Durchbohrungen von *m* und *l* fort, jene an der Hülsenwandung, diese an der Rand-

platte sich schliefsend. Jetzt aber werden von einer zweiten Durchbohrung des Hahnwirbels die so lange auf dieselbe Art abgeschlossen gewesenen Endigungen dergestalt frei, dafs die eine an *n*, die andere an *l* rückt, und dafs mithin durch jetzt erfolgende Zurückbewegung des Kolbens alle im Stiefel befindliche Luft durch *n* in die Atmosphäre hinausgetrieben wird. Wenn hierauf also der Hahnwirbel in die erstere Lage wieder zurückkehrt und die Flächen des Kolbens und Stiefelbodens auf allen Punkten zugleich in unmittelbare Berührung getreten sind, so befindet sich zwischen der Campane und dem Kolben keine andere Luft, als die, welche im Kanal *ml* nach der vorhergegangenen Verdünnung zurückgeblieben ist, die mithin bei der unterdefs stattgefundenen vollkommenen Verschliefsung dieses Kanals denselben Grad der Verdünnung wie die in der Campane befindliche Luft behalten hat, und daher keinen schädlichen Einflufs auf den Fortgang der Verdünnung ausüben kann. Es ist leicht noch eine dritte Durchbohrung in dem Hahnwirbel auszuführen, dergestalt, dafs nach einer Viertelsdrehung desselben, in einer der oben zuerst erwähnten Drehung entgegengesetzten Richtung, das eine Ende dieser Durchbohrung wieder bei *m* nach dem Teller, das andere aber an der zu Tage liegenden Fläche des Wirbels bei *i* frei in die Atmosphäre mündet, um bei irgend einem Grade der Luftverdünnung in der Campane auch sofort beliebig wieder durch Zulassung der atmosphärischen Luft den natürlichen Zustand der Dichtigkeit herstellen zu können, ohne zu diesem Behuf eines zweiten besonderen Hahns zu bedürfen.

Um überhaupt einem nach diesem Entwurf anzufertigenden Instrument den Vorzug möglich gröfsester Einfachheit zu sichern, würde ich dasselbe, auch bei einem nach dem gröfsesten Maafsstabe unternommenen Bau, nicht leicht mit zwei Stiefeln construiren; wohl aber scheint die angegebene Beschaffenheit des Hahns vorzüglich ge-

eignet, durch Anwendung desselben auf beiden Seiten eines Cylinders von hinlänglicher Weite und mittelst einer die Kolbenstange umschliefsenden Lederbüchse, eine Pumpe von vorzugsweise kräftigem Effect mit doppelt wirkendem Stiefel herzustellen. Die beiden in solcher Weise angebrachten Hähne, dafs sie, in gleicher Richtung gedreht, entgegengesetzte Oeffnung und Schliefsung bewirken, so dafs immer der Kolben die Luft durch die erste Bohrung des Hahnwirbels auf der einen Seite hinter sich her aus der Campane in den Stiefel zieht und durch die zweite auf der andern Seite vor sich her aus dem Stiefel in die Atmosphäre treibt, gestatten zu diesem Behuf durch die parallele Lage ihrer Axen mit der Stiefelaxe die höchste Einfachheit im Mechanismus und in der Manipulation.

Ich habe bis jetzt nur Gelegenheit gehabt, nach der obigen Idee eine kleine Handluftpumpe mit einfach wirkendem Stiefel in Ausführung zu bringen, die von dem geschickten Universitätsmechanikus Pinzger zu Breslau für das physikalische Institut der Universität gefertigt ist, und die sich, ungeachtet einer nur mittelmäfsigen Beschaffenheit des Stiefels und Kolbens, welche von einem älteren, nicht mehr zum Gebrauch dienenden Exemplar einer kleinen zweistiefligen Luftpumpe blofs versuchsweise dazu verwandt worden, durch eine so gute und rasche Wirkung empfiehlt, dafs dadurch vollkommene Bürgschaft für das Gelingen jedes gröfseren, unter den angemessenen Erfordernissen auszuführenden Werks der Art geleistet ist. Ich bemerke nur noch hinsichtlich der Alternative, welche in der Anwendung des Hahns bei Pumpen dieser Art stattfindet, sofern entweder die breite oder schmale Seite des konischen Wirbels gegen die Randplatte des Stiefels als Stirnfläche gekehrt werden kann, dafs in dem eben erwähnten kleinen Probeexemplar, so wie es zugleich in der obigen Zeichnung angedeutet ist, die breite Fläche zur Stirnfläche genommen ist. Diese

Wahl gewährt den Vortheil, daſs dabei der Wirbel stets vermöge seiner Gestalt von selbst gegen die Randplatte und Hülsenwandung unter gleichmäſsigem Drucke festgehalten wird; aber es ist auf der andern Seite damit der Nachtheil verbunden, daſs man den Wirbel nicht anders, als nach Ablösung der ganzen Bodenplatte aus seinem Lager nehmen kann, und wenn nach längerem Gebrauch der Schluſs zwischen Wirbel und Hülse zu locker geworden, so kann das alte Wirbelstück nicht länger benutzt, sondern muſs durch ein neu gefertigtes ersetzt werden. Wird hingegen der Wirbel mit seiner schmalen Grundfläche gegen die Randplatte gekehrt, so kann er für sich aus seinem Lager genommen, auch, wenn es mit der Zeit erforderlich wird, tiefer in sein Lager eingerieben werden, ohne daſs es eines neuen Exemplars bedürfte, in sofern nämlich der hervorgetriebene Theil hinter der alten Stirnfläche fortgeschafft und eine neue auf der Randplatte wiederum genau verschlieſsende Stirnfläche gebildet wird. Aber das innigere, durch gleichmäſsigen Druck beförderte Anschlieſsen des Wirbels, die gute Wirkung und Dauer desselben scheinen in diesem Falle nicht so begünstigt als in jenem, und jedenfalls bedarf es dabei noch einer besonderen Vorrichtung, vermittelst welcher der Wirbel von auſsen durch eine hinlänglich starke Feder gegen die Hülsenwandung und Randplatte gepreſst wird, um so unverrückt in seiner Lage erhalten zu werden.

LVIII. *Stroboskopische Scheiben, Phänakistikop, Phantasmaskop.*

Nur wenige Leser der Annalen möchte es wohl geben, welche nicht Gelegenheit gehabt hätten, das unter dem Namen der stroboskopischen Scheiben seit länger als ei-

nem Jahr in Deutschland so allgemein verbreitete und jetzt fast wieder vergessene Spielwerk, seiner Wirkung nach, kennen zu lernen. Dennoch halten wir es nicht für überflüssig, demselben hier einige Seiten zu widmen, einerseits, da seine Theorie vermuthlich nicht so allgemein verstanden seyn dürfte, und es doch in theoretischer Beziehung so gut wie das *Kaleidoskop* (Gilb. Annalen, Bd. LIX S. 341), das *Kaleidophon* (dies. Ann. Bd. X S. 470), der *Thaumatrop* (Ann. Bd. X S. 480) und ähnliche von Roget (Ann. Bd. V S. 93), Wheatstone (Ann. Bd. X S. 478), Plateau (Ann. Bd. XX S. 304) und Faraday (Ann. Bd. XXII S. 601) beschriebene Vorrichtungen und Erscheinungen einen Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung ausmacht, andererseits aber, da es vermuthlich in der Folge noch zu mehren andern belehrenden und unterhaltenden Anwendungen des ihm zum Grunde liegenden Principes führen wird, eine Vermuthung, die zum Theil schon durch den nächstfolgenden Aufsatz gerechtfertigt ist.

Für Die, welche noch keine stroboskopische Scheibe gesehen haben sollten, mag gesagt seyn, dafs sie sich darunter eine Pappscheibe zu denken haben, welche gegen ihren Umfang hin mit einer gewissen Anzahl rechteckiger Oeffnungen versehen, und auf der einen Seite mit verschiedenen Figuren, menschlichen Gestalten, Thieren, Maschinentheilen u. s. w., bemalt ist. Wenn man eine solche Scheibe vor einem Spiegel schnell um ihren Mittelpunkt kreisen läfst, und währenddefs mit einem Auge durch die vorübereilenden Oeffnungen sieht, so erblickt man die Figuren durch Reflexion im Spiegel, aber nicht verworren durcheinander, wie es der Fall seyn würde, wenn man neben der Scheibe in den Spiegel sähe, sondern deutlich begränzt und regelmäfsige periodische Bewegungen machend, die mit dem Charakter dieser Figuren in Uebereinstimmung stehen. Sind z. B. Räder auf die Scheibe gezeichnet, wie es Fig. 5 Taf. V vorstellt,

so gewahrt man beim successiven Sehen durch die Oeffnungen a_1, a_2 . . a_8 die Räder 1, 2 . . 8, 9 in einer doppelten Bewegung begriffen, in einer rotirenden und in einer fortschreitenden. Aehnlich sind die Erscheinungen bei complicirteren Figuren, z. B. menschlichen Gestalten; man sieht jede derselben die Bewegungen machen, deren einzelne Momente durch die Gesammtzahl der Figuren vorgestellt sind.

Die Ursache dieser Täuschungen ist sehr einfach; sie liegt darin, dafs die Lichteindrücke in unserem Auge eine Weile beharren, etwa 0,2 Secunde, wiewohl länger oder kürzer, nach Verschiedenheit der Augen, der Farbe und Helligkeit des Gegenstands. Wenn demnach ein Gegenstand abwechselnd so lange sichtbar bleibt, als zur Hervorbringung eines Lichteindrucks erforderlich ist, und so lange verdeckt wird, als noch der gemachte Lichteindruck mit einer gewissen Stärke beharrt, so werden wir ihn ununterbrochen zu sehen glauben, nur wird er uns dunkler erscheinen als im Fall wir ihn wirklich ohne Unterbrechung gesehen hätten. Es ist ferner klar, dafs wir glauben werden, immer den nämlichen Gegenstand, und zwar ruhend zu sehen, wenn auch derselbe bei jedesmaliger Verdeckung durch einen anderen ihm völlig gleichen und genau an seine Stelle gebrachten ersetzt wird. Wenn aber während der aufeinanderfolgenden Verdekkungen der ursprüngliche Gegenstand successiv mit anderen vertauscht wird, unter denen der erste von dem ursprünglichen und eben so jeder folgende von dem ihm zunächst vorangehenden nur darin abweicht, dafs er in etwas anderer Stellung oder an einem etwas anderen Ort, oder auch zugleich in Stellung und Ort ein wenig verschieden gezeichnet ist, so werden wir glauben, einen und denselben Gegenstand in derjenigen Bewegung begriffen zu sehen, welche die verschiedenen Stellungen und örtlichen Lagen der successiv dem Auge dargebotenen Gegenstände, der Reihe nach, einschliefsen würde.

Dieser Vorgang ist es nun, welcher durch die stroboskopischen Scheiben verwirklicht wird. Fig. 5 Taf. V kann hier zur Erläuterung dienen. Sie zeigt (freilich 6 bis 8 Mal kleiner als sie in Wirklichkeit seyn mufs) eine Scheibe mit 8 Oeffnungen und 9 Rädern, welche letztere Stück für Stück gegen die benachbarten Oeffnungen erstlich etwas mehr nach der Rechten und zweitens etwas mehr um ihre Axe gedreht dargestellt sind. Wird nun diese Scheibe vor einem Spiegel in Rotation versetzt, so gehen die Oeffnungen und deren Zwischenräume schnell vor dem Auge vorüber, und dieses erblickt also mit Unterbrechungen die vom Spiegel reflectirten Bilder der Oeffnungen und der Räder. Die Bilder der Oeffnungen zeigen sich ihm, sobald es nur unverrückt gehalten wird, immer an denselben Stellen, und daher scheinen sie still zu stehen. Anders verhält es sich mit den Rädern. Jedesmal wenn eine Oeffnung vor das Auge tritt, zeigt sich diesem, neben dem stillstehenden Bilde der Oeffnung das Bild eines mehr rechts fortgerückten und etwas weiter um seine Axe gedrehten Rades, und dadurch glaubt dasselbe, indem es beide Veränderungen combinirt, ein fortrollendes Rad zu erblicken [1]). Diese Täuschung erstreckt

1) Während des Vorübergangs jeder Oeffnung sollten die einzelnen Bilder eigentlich in der Bewegung begriffen seyn, welche durch die Gesammtzahl der Bilder vorgestellt wird; statt dessen werden sie aber während dieser Zeit unverändert, blofs schnell vor dem Auge vorüber geführt. Deshalb stört jedes Bild, so lange es Licht in's Auge sendet, den Effect der optischen Täuschung, indem es ein Verwischen der Umrisse nach Richtung der Bewegung hervorbringt. Diese Störung ist desto gröfser, je breiter die Oeffnungen sind. Je schmäler die Oeffnungen sind, desto schärfer sind daher die Bilder, aber desto dunkler werden sie auch dann aus leicht begreiflichen Gründen. Das richtige Verhältnifs der Breite kann nur durch Erfahrung gefunden werden; es hängt ab von der Natur der Bilder, ihrer Farbe und Beleuchtung. Die schädlichen Verrückungen sind bei Scheiben, die vor einem Spiegel gedreht werden, um so weniger merkbar,

sich aber nicht blofs auf das Bild des Rades, welches unterhalb der jedesmal vor dem Auge befindlichen Oeffnung gezeichnet ist, sondern auf alle Räderbilder, welche das Auge momentan zugleich übersieht. Sie alle erscheinen mit gleicher Geschwindigkeit und in gleichem Sinne fortzurollen, nur ist jedes gegen das nachfolgende in der Phase seiner Axendrehung etwas (im vorliegenden Beispiel um ein Neuntel der Peripherie) voraus. Wollte man, dafs das Auge nur ein rollendes Rad erblickte, so müfste zwischen dem Spiegel und der Scheibe eine Coulisse eingeschoben werden, die zur Zeit nur ein oder ein Paar Räder am Spiegel reflectiren liefse.

Auf ähnliche Weise läfst sich jede andere gerad- oder krummlinige, gleich- oder ungleichförmige Bewegung dem Auge vorführen, nur mufs dieselbe periodisch seyn, damit das letzte Bild auf der Scheibe sich eben so an das erste reihe, wie das erste an das zweite, das zweite an das dritte u. s. w. [1]). Fast alle Bewegungen von Maschinen, und sehr viele von Menschen und Thieren sind periodisch, und eignen sich daher ganz vorzüglich zu diesen Täuschungen. Es ist zur Hervorbringung solcher periodischen Bewegungen, Handlungen und Beschäftigungen von Menschen und Thieren weiter nichts erforderlich, als dafs man eine Periode derselben in eine Reihe durch gleiche Zeiträume [2]) getrennter Momente zer-

je mehr der Abstand der Löcher von dem Mittelpunkt den der Bilder von demselben Punkt übertrifft.

1) Es wäre nicht unmöglich auch nicht periodische Beweguugen darzustellen, doch würde dazu eine sehr grofse Anzahl Figuren erforderlich seyn, da wähend der Dauer einer Secunde mindestens fünf Bilder vor dem Auge vorübergeführt werden müssen.

2) Eine Zerfällung der Bewegung in Momente, die durch gleich grofse Zeiträume getrennt sind, ist nur nöthig wenn, wie in der Regel, die Oeffnungen gleich weit von einander stehen. Die Abstände der Oeffnungen brauchen aber nicht nothwendig gleich zu seyn; für gewisse Bewegungen, z. B. für hüpfende, können sie auch ungleich genommen werden.

legt, und dieselben der Reihe nach durch eben so viele Figuren auf der Scheibe darstellt. So viele Perioden durch die Gesammtzahl der Figuren dargestellt sind, so viele zeigen sich dann auch dem Auge bei jedesmaligem Umlaufe der Scheibe. Es ist dabei ganz gleichgültig, ob die darzustellenden Bewegungen bloſs die einzelnen Theile der Figuren oder die ganzen Figuren betreffen, wenn nur jede Figur in Bezug auf die zugehörige Oeffnung der Scheibe die Stellung und örtliche Lage erhält, welche dem von ihr dargestellten Moment der Bewegung entspricht. Die Fig. 5 Taf. V giebt ein einfaches Beispiel, wo die Räder zugleich eine Rotation um ihre eigenen Mittelpunkte und eine Kreisbewegung um den Mittelpunkt der Scheibe zeigen.

Eine solche Kreisbewegung um den Mittelpunkt der Scheibe erhalten die Bilder, wenn ihre Anzahl von der Zahl der Löcher etwas verschieden ist. Gesetzt es sey n die Zahl der Löcher und $n+1$ die der Bilder, so wie P die Peripherie der Scheibe; dann ist der Winkel zwischen zwei aufeinander folgenden Löchern $=\frac{P}{n}$, und der zwischen zwei nächsten Bildern $=\frac{P}{n+1}$, mithin der letztere kleiner um $\frac{P}{n(n+1)}$. Erhält also das Auge beim ersten Loche von einem Bild einen Lichteindruck, so steht im Sehmoment durch das zweite Loch das folgende Bild nicht genau in der Richtung des vorigen Lichtstrahls, sondern um den Winkel $\frac{P}{n(n+1)}$ gegen jene Seite hingerückt, gegen welche die Scheibe sich dreht. Diese Fortrückung tritt bei jedem folgenden Loche auf gleiche Art ein, so daſs nach n Löchern, d. h. nach einem Umlaufe

der Scheibe, das Bild um den Winkel $\frac{P}{n+1}$ fortgerückt, oder das folgende Bild auf die Stelle des vorhergehenden gekommen zu seyn scheint. Jedes Bild macht demnach nach $(n+1)$ Umdrehungen der Scheibe einen scheinbaren Umlauf nach der Richtung, nach welcher die Scheibe sich dreht. Ist die Zahl der Bilder $=(n+2)$ so rückt jedes Bild während eines Umlaufs der Scheibe um den Winkel $\frac{2P}{n+2}$, also um die doppelte Entfernung der Bilder fort, und während $(n+2)$ Umläufe der Scheibe machen die Bilder 2 Umläufe in gleicher Richtung mit der Scheibe. Bei $(n+3)$ Bildern machen diese 3 Umläufe u. s. w.

Ist die Anzahl der Bilder kleiner als die der Löcher, sind z. B. nur $(n-1)$ Bilder vorhanden, so beträgt der Winkel zwischen zwei aufeinanderfolgende Bilder $\frac{P}{n-1}$, und er ist also um $\frac{P}{n(n-1)}$ gröſser als der zwischen zwei nächsten Löchern. Um diesen Winkel bleiben also die Bilder immer gegen die Löcher zurück und sie scheinen sich nach einer der Bewegung der Scheibe entgegengesetzten Richtung herum zu bewegen, und zwar geht ein Umlauf der Bilder auf $(n-1)$ Umdrehungen der Scheibe. Bei $(n-2)$ Bildern gehen 2 Umläufe derselben auf $(n-2)$ Umdrehungen der Scheibe, bei $(n-3)$ Bildern treffen 3 Umläufe derselben auf $(n-3)$ Umdrehungen der Scheibe u. s. w.

Wenn also die Anzahl der Bilder $=m$, der Unterschied zwischen der Anzahl der Bilder und der Löcher $=d$, so treffen d scheinbare Umläufe der Bilder auf m Umdrehungen der Scheibe, und zwar bewegen sich die Bilder in gleicher oder entgegengesetzter Richtung mit der Scheibe, je nachdem die Zahl der Bilder gröſser oder kleiner ist als die Löcher.

Ist $d=0$, so stehen natürlich die Bilder scheinbar

still; sie stehen aber auch still, wenn $d=(\alpha-1)m$, d. h. wenn $n=\alpha m$, worin α irgend eine ganze, nur nicht grofse Zahl oder ein ächter Bruch seyn kann. Wenn $\alpha=2$, d. h. die Zahl der Löcher doppelt so grofs ist als die Zahl der Bilder, so wird die Richtung des Lichtstrahls bei jedem zweiten Loche auf ein Bild treffen, bei dem zwischen liegenden Loche aber zwischen zwei Bilder fallen, und das Auge erhält demnach abwechselnd Eindrücke von einem unbeweglichen Bilde und einer leeren Stelle. Bei gehöriger Geschwindigkeit der rotirenden Scheibe pflanzen sich dann die ersten Eindrücke auf die leeren Stellen fort, und es erscheinen so viele ruhende Bilder als Löcher vorhanden sind, jedoch schwächer in Farbe, weil sich die Farbe des Grundes, z. B. weifs, mit der Farbe des Bildes vermischt. Setzt man an die leeren Stellen dasselbe Bild in einer andern Farbe, so wird der ganze Kreis der Bilder in der gemischten Farbe erscheinen. Man kann auch an der ersten, dritten u. s. w. Stelle einen Theil des vorzustellenden Bildes, an den geraden Stellen dann den andern zugehörigen Theil zeichnen, so wird man, da jeder Eindruck sich über die folgende Stelle hinaus erstreckt, die Bilder vollständig sehen.

In diesen zertheilten Bildern kann selbst wieder eine Bewegung vorhanden seyn. Auch bei fortschreitenden Bildern kann man jedes zweite Bild fortlassen oder in anderer Farbe zeichnen, oder an die Stelle eines jeden Bildes abwechselnd die eine und die andere Hälfte des ganzen Bildes setzen. Es ist hiezu nur erforderlich, dafs die Anzahl der Bilder durch zwei theilbar sey. Auf ähnliche Weise kann man das Bild der Vorstellung in drei oder mehre Theile zerlegen, wo dann, um eine gleichförmige Austheilung zu erlangen, die Zahl der Bilder durch 3 u. s. w. theilbar seyn mufs. Die Scheibe mufs jedoch alsdann, um einen stetigen Zusammenhang der Eindrücke hervorzubringen, mit sehr grofser Schnelligkeit umgedreht werden.

Hieraus sieht man, daſs die vorhin aufgestellte Regel beschränkt ist, und die Zahl m der Bilder sich von der Zahl n der Löcher nicht zu weit entfernen dürfe. Wäre immer nur ein Bild sichtbar, welches jedesmal an der richtigen Stelle stände, so würde das Phänomen seiner Fortschreitung richtig erfolgen, so lange seine einzelnen Fortrückungen nicht gar zu groſs sind. Allein da immer die ganze Reihe der Bilder zugleich sichtbar ist, so verbindet das Auge den vorigen Eindruck vorzugsweise mit jenem Bilde, welches zunächst in der Richtung des ersten steht. Daher erzeugen jene Eindrücke, welche sich am öftersten und mit der geringsten Aenderung der Richtung der Lichtstrahlen wiederholen, ein bestimmtes Phänomen.

Da eine genauere Analyse der hierher gehörigen Phänomene zu weit führen würde, und dieselben auch von geringem Interesse sind, indem sie gröſstentheils aus einer chaotischen Menge von Bildern bestehen, welche entweder stehen bleiben oder sich fortbewegen, so wird eine allgemeine Andeutung der Grundsätze genügen. Die Entstehung dieser Phänomene hängt von dem Verhältniſs der Geschwindigkeit ab, mit der sich Löcher und Bilder herumbewegen. Nehmen wir zwei Scheiben an; die erste enthalte die Löcher, die andere eben so viele Bilder, und beide seyen getrennt einander gegenüber gestellt, so daſs jede mit einer willkührlichen Geschwindigkeit in Rotation versetzt werden könne. Die Geschwindigkeit der Löcherscheibe sey $=g$, die der Bilderscheibe $=G$.

a) Ist nun $G=g$ oder $=2g$, $=3g$ u. s. w., so werden die Bilder ruhend erscheinen; denn in jedem einzelnen Sehmoment hat die Bilderscheibe dieselbe unveränderte Richtung gegen den in's Auge tretenden Lichtstrahl. Ist das Verhältniſs zwischen G und g nur wenig von den vorher angegebenen Verhältnissen verschieden, so werden dieselben Eindrücke nach und nach nur wenig verrückt, und der Kranz der Bilder wird sich langsam

um den Mittelpunkt der Bilder zu bewegen scheinen, und zwar um so langsamer je weniger das Verhältnifs $G:g$ von 1, 2, 3 u. s. w. verschieden ist. Die Bilder fallen in diesem Augenblick auf der Netzhaut so nahe auf einander, dafs ein vorherrschender Eindruck ihres Zusammenhangs entsteht.

b) Ist $G = \frac{1}{2}g$ oder $= \frac{3}{2}g$, $= \frac{5}{2}g$ u. s. w., so trifft bei jedem zweiten Loch der Lichtstrahl mit unveränderter Richtung auf ein Bild; diese mit gehöriger Schnelligkeit aufeinanderfolgenden Eindrücke werden vorherrschend und es erscheint ein Kranz ruhender Bilder. In den zwischenfallenden Löchern trifft die Richtung des zum erzeugten Phänomen gehörigen Lichtstrahls auf leere Stellen; wegen der Fortdauer der Eindrücke erscheinen die Bilder aber auch auf diesen Stellen, und die Bilder erscheinen in verdoppelter Anzahl, wiewohl schwächer. Ist das Verhältnifs $G:g$ nur so wenig von den in *b* angenommenen Werthen verschieden, dafs die durch jedes zweite Loch entstehenden Eindrücke noch vorherrschend sind, so wird der verdoppelte Kranz der Bilder sich langsam herumdrehen.

c) Aendern sich die in *a*) und *b*) angesetzten Verhältnisse zwischen G und g so stark, dafs eine andere Combination einzelner Eindrücke vorherrschend wird, so entsteht auch ein anderes Phänomen, wobei immer der Grundsatz gilt, dafs diejenigen Eindrücke am leichtesten sich zu einer bestimmten Vorstellung ausbilden, welche sich am öftersten wiederholen, und zugleich hinsichtlich der Richtung des Lichtstrahls am wenigsten verschieden sind. Es kann demnach auch eine Combination von Eindrücken vorherrschend werden, wenn das Verhältnifs $G:g = \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{5}, \frac{3}{5}$ u. s. w. Die Richtung der zu der entstandenen Vorstellung gehörigen Lichtstrahlen wird an den zwischenfallenden Löchern auf leere Stellen treffen, und die Bilderzahl wird sich noch mehr vervielfältigt zeigen u. s. w.

Je einfacher das Verhältnifs $G:g$ ist, desto ausgebildeter sind die Phänomene. Da die Dauer des Lichteindrucks im Auge hier in's Spiel kommt, so werden die Phänomene auch von der absoluten Geschwindigkeit der Phänomene abhängen, vermöge welcher sich die Dauer der Eindrücke über mehre oder wenigere Löcher fort erstreckt. Die verschiedenen Verhältnisse zwischen der Geschwindigkeit der Löcher und der Bilder können bei Scheiben, welche vor einem Spiegel gebraucht werden, durch zweckmäfsige Wahl in der Anzahl der Löcher und der Bilder hervorgebracht werden. Auch kann man die hieher gehörigen Phänomene einfach dadurch erzeugen, dafs zwei Personen sich mit zwei Scheiben gegenüberstellen, diese in Umlauf setzen, und jede durch die Löcher ihrer Scheibe die Bilder auf der andern Scheibe betrachtet, wo man diese bald einfach, bald vervielfacht, entweder ruhend oder in Bewegung sehen wird.

Das Bisherige wird zum Verständnifs der Theorie der stroboskopischen Scheiben wohl hinreichend seyn. Es bleibt jetzt noch übrig, Einiges über die Geschichte dieses Werkzeuges zu sagen. Unstreitig ist Hr. Professor **Stampfer** in Wien Erfinder desselben. Alle stroboskopischen Scheiben, welche anfangs, nämlich um die Mitte des Jahres 1833, in Deutschland öffentlich verkauft wurden, führten unverhölen seinen Namen, und erst später fing man an, sie hie und da aufserhalb der östreichischen Staaten nachzumachen. In einer den Scheiben beigegebenen Erklärung [1]), aus welcher das Obige auch gröfstentheils entlehnt ist, setzt Hr. Prof. St. genügend auseinander, wie er, durch **Faraday**'s Versuche (Annalen, Bd. XXII S. 601) auf diese Klasse von optischen Täu-

1) Betitelt: Die stroboskopischen Scheiben oder optischen Zauberscheiben, deren Theorie und wissenschaftliche Anwendung, erklärt von deren Erfinder S. **Stampfer** etc. (die Vorrede datirt vom Juli 1833) — späterhin auch in den 18. Bd. des Jahrbuchs des K. K. polytechnischen Instituts in Wien eingerückt.

schungen geleitet, schon im December 1832 die erste stroboskopische Scheibe verfertigt habe. So wohl begründet indefs die Anrechte des Hrn. Prof. Stampfer auch sind, so scheint es doch keinem Zweifel zu unterliegen, dafs derselbe durch einen Zufall, wie er hier nicht zum ersten Male in der Geschichte der Wissenschaften auftritt, die Ehre der Erfindung mit einem Andern, nämlich mit Hrn. Plateau in Brüssel, werde theilen müssen. Die bei Gelegenheit eines kurzen Aufsatzes über das *Phaenakistikop* in den *Ann. de chim. et de phys. T. LIII p.* 304 von Hrn. Plateau zur allgemeineren Kenntnifs gebrachte Notiz, dafs er bereits in einem in die *Correspondance mathématique et physique de l'observatoire de Bruxelles* (*T. VII p.* 365) eingerückten Schreiben die Idee zu diesem, der stroboskopischen Scheibe völlig gleichem Instrumente entwickelt habe, würde demselben, wenn auch die Originalität, doch nicht die Priorität der Erfindung verleihen, da jenes Schreiben vom 20. Jan. 1833 datirt ist; allein Hr. Quetelet hat mir geschrieben, dafs er bereits zwei Monate vor dem Drucke jenes Briefes, also im November 1832, ein Exemplar des von Hrn. Plateau erfundenen *Phaenakistakops*, *Phantasmaskops* oder *Phantaskops* Hrn. Faraday überbracht habe, was dann wahrscheinlich Veranlassung gegeben hat, dafs das Spielwerk unter jenen Namen eben so früh in London als unter dem der stroboskopischen Scheiben in Deutschland dem Publicum verkauft worden ist. Uebrigens hat mir auch Hr. Plateau im Januar d. J. brieflich bezeugt, dafs er die erste gewisse Kunde von den stroboskopischen Scheiben und deren Erfinder durch die beiläufige Notiz in den Annalen, Bd. XXIX S. 189, erhalten habe. Auf seinen Wunsch um nähere Auskunft über diese Scheiben, die er, nach mündlicher Nachricht von einem Reisenden, bis dahin für eine Nachahmung seines Phantaskops gehalten, übersandte ich ihm kurz darauf ein Exemplar der erwähnten Broschüre des Hrn. Prof. Stampfer.

Nach allem diesen glaube ich darf man keinen Anstand nehmen, beide, Hrn. Prof. Stampfer und Hrn. Plateau, als unabhängige Erfinder der stroboskopischen Scheiben anzusehen, da bei der nahen Gleichzeitigkeit ihrer Ideen und der grofsen Entfernung zwischen Wien und Brüssel schon alle äufserlichen Gründe zu der Voraussetzung wegfallen, dafs der eine etwas von der Erfindung des andern gewufst habe oder hätte wissen können.

Diefs ist nicht ganz so der Fall mit dem *Daedaleum*, welches Hr. Horner, (vermuthlich in Bristol wohnhaft) in dem nächstfolgenden Aufsatz beschreibt. Wenn auch Hr. H. keine Kenntnifs von den stroboskopischen Scheiben des Hrn. Stampfer's hatte, so hat ihn doch, seiner eigenen Angabe gemäfs, Hrn. Plateau's Phantaskop auf die Construction dieses Instruments geleitet, und während er diese erst im Januarheft des *Philosoph. Magaz.* von 1834 bekannt macht, ist die nämliche Idee schon im Juli 1833 von Hrn. Prof. Stampfer öffentlich ausgesprochen. Derselbe sagt nämlich S. 11 seines mehr erwähnten Schriftchens: »Durch mehre mechanische Vorrichtungen lassen sich die Bilder einer solchen Periode so aneinander reihen, dafs das letzte mit dem ersten in Verbindung kommt. Man kann nämlich die Bilder an dem Umfang einer Scheibe oder auf der *Seitenfläche eines Cylinders* vertheilen und die Scheibe oder den *Cylinder* um ihre Axen drehen. Bei einer gröfseren Anzahl von Bildern kann man diese auf einem Streifen Papier oder Leinwand anbringen, den Anfang des Streifens mit dem Ende desselben verbinden, denselben über zwei parallele Walzen spannen und mittelst dieser Walzen in Umlauf setzen.« Indefs hat der Aufsatz des Hrn. Horner durch die mathematische Behandlung des Gegenstandes und durch die Betrachtung der Illusionen, die aus der Combination der Löcher in der Seitenfläche des Cylinders mit Figuren auf dem Boden desselben entsprin-

gen, Eigenthümliches genug, um einen Platz in den Annalen zu verdienen.

Zum Schlusse dieser Discussion wollen wir noch eine von Hrn. Talbot in dem *Phil. Magaz., Ser. III Vol.* 4 *p.* 113, beschriebene Erscheinung kennen lehren, da sie ganz in den Bereich der bisher verhandelten Augentäuschungen liegt.

Es sey, sagt Hr. T., vor einem Spiegel ein kleiner Gegenstand wohl befestigt; ein um den Spiegel gebogener Draht entspricht dem Zweck sehr gut. Man versetze nun den Spiegel in eine rasche Rotation, so dafs der Draht parallel der Rotationsaxe sey, etwas entfernt von ihm, auf der einen Seite. Unter diesen Umständen wird der Draht natürlich verschwinden. Man stelle nun eine brennende Kerze vor den Spiegel, einige Fufs von ihm entfernt; sogleich wird in der Lichtzone, welche dieselbe von den Spiegel her hervorruft, der Draht deutlich erkennbar und anscheinend in Ruhe befindlich seyn.

Diese Erscheinung, welche ich im J. 1826 entdeckte, setzte mich, ich bekenne es, im ersten Augenblick in das gröfste Erstaunen. Die Erklärung ist jedoch leicht; denn nur zu einem bestimmten Zeitpunkt bei jeder Umdrehung scheint das Bild der Flamme hinter den Draht zu treten und macht diesen dadurch sichtbar. Nur allein in diesem Zeitpunkt kann der Draht also gesehen werden, während er auf die Dauer der ganzen übrigen Umdrehung auf einen dunkeln Grund projicirt ist, und wegen seiner schnellen Bewegung unsichtbar bleibt.

P.

LIX. *Ueber die Eigenschaften des Daedaleum's, eines neuen auf optischer Täuschung beruhenden Instruments; von W. G. Horner.*

(*Phil. Mag. Ser. III Vol. IV q.* 36.)

Die sinnreiche und unterhaltende Erfindung des Herrn Plateau hat, durch Verknüpfung der Hülfsmittel der Kunst mit denen der Wissenschaft, einen lehrreichen Versuch ungemein populär gemacht. Allein weder er noch einer seiner Nachfolger hat den mathematischen Principien der Erscheinung etwas hinzugefügt, so dafs diese bisher in dem Zustand verblieben sind, in welchem sie Hr. Faraday vor ungefähr drei Jahren in dem *Journ. of the Royal Institution* verlassen hat [1]). Das Stillstehen von einem Theil des Bildes, das scheinbare Vor- und Rückwärtsgehen anderer ist sowohl von Hrn. Faraday als Hrn. Roget sehr genügend auf seine Ursache zurückgeführt worden; auch ist keine der Erscheinungen, welche in der relativen Bewegung eines Rades und eines Systems getrennter Stäbe oder eines Paares von durchlöcherten Scheiben beobachtet wird, der Aufmerksamkeit eines oder des anderen dieser Physiker entgangen. Eine Reihe von Erscheinungen, die einen einfacheren Apparat erfordert, ist jedoch, so viel ich weifs, von allen unbeachtet gelassen, und es ist daher meine Absicht bei gegenwärtigem Aufsatz, die Theorie und Anstellungsweise eines Versuches kennen zu lehren, welcher alle interessante Illusionen des Phantasmaskops einschliefst, weder einen Spiegel noch ein anderes Hülfsinstrument erfordert, und endlich modificirt werden kann.

Der Apparat besteht blofs aus einem hohlen Cylinder, mit Oeffnungen in gleichen Abständen, und befestigt

1) Diese Annalen, Bd. XXII S. 601.

um den Rand einer rotirenden Scheibe. Alle Figuren, welche auf der Innenfläche desselben zwischen den Oeffnungen angebracht sind, werden durch die entgegengesetzten Oeffnungen sichtbar, und wenn sie von einer zur andern in stufenweis verschiedener Stellung gezeichnet sind, bieten sie dasselbe überraschende Schauspiel von relativen Bewegungen dar, welches man mit der gewöhnlichen magischen Scheibe bei Drehung derselben vor einem Spiegel erhält [1]). Da man indefs den Apparat nicht dicht vor das Auge zu halten braucht, im Gegentheil ein weiter Abstand besser ist, die Durchsichtigkeit dem Effect des rotirenden Cylinders zu Hülfe kommt, so kann die Erscheinung mit bestem Erfolg vor einer zahlreichen Versammlung gezeigt werden. Ich habe diesem Instrumente den Namen *Daedaleum* gegeben, da es ähnlich dem Kunstwerk, welches der berühmte Künstler des Alterthums erfunden haben soll, Gestalten von Menschen und Thieren schafft, die sich bewegen. Die Eigenthümlichkeiten dieser Form von Construction, von denen einige eine sorgfältige Beobachtung des Künstlers erfordern, wird aus folgender Untersuchung hervorgehen.

Es sey ABD, Fig. 6 Taf. V, ein Durchschnitt des Cylinders, C dessen Mittelpunkt, E das Auge des Beobachters, A eine in die Linie AC gebrachte Oeffnung. Um die Aufgabe zu verallgemeinern, sey Oo, Pp irgend ein von C aus beschriebener Kreis, gröfser oder kleiner als ABD.

Von A ziehe man AP nach irgend einem Punkte dieses zweiten Kreises, und von C aus beschreibe man einen Kreis, der AP berührt. Von E aus ziehe man Eap, welche denselben Kreis berührt und den zweiten in p schneidet. Offenbar ist dann $ap = AP$, und der Gegenstand P, welcher einem in A befindlichen Beobachter in der Lage P erscheinen würde, kann von E

1) Am deutlichsten werden die Erscheinungen, wenn man die Figuren transparent macht. P.

aus nur gesehen werden, wenn er in der Lage p angelangt ist, da die Oeffnung A dann nach a gekommen.

Man ziehe eine unbegränzte Linie durch E und C und verbinde pC; setze $\vartheta = PCD$ den Winkelabstand des Punkts P von D, dem diametral A gegenüberliegenden Punkt; setze $\varphi = pCD$ den analogen Winkelabstand des projicirten Punktes p; und $\psi = PAC$ dem Winkelabstand zwischen P und D, von A aus gesehen. Es sey ferner $a = AC$; $d = EC$; $x = Cq$; $y = pq$ und $u = PC = pC$.

Dann ist $u = \dfrac{a \sin\psi}{\sin(\vartheta - \psi)}$; $x = u \cos\varphi$, $y = u \sin\varphi$

und $\varphi = \vartheta - \psi + arc\left(\sin = \dfrac{a \sin\psi}{d}\right)$.

Aus diesen Prämissen lassen sich alle Einzelheiten ableiten.

(1) Wo sich auch der Beobachter befinden mag, sey es nahe am oder fern vom Cylinder, so erblickt derselbe doch alle auf die Innenseite des Cylinders gezeichneten Gegenstände auf einmal und zu gleicher Zeit. Diefs ist eine höchst paradoxe Erscheinung; deren Erklärung aber schon in den obigen Sätzen eingeschlossen ist. Denn wenn wir annehmen, es falle P mit A zusammen, oder es sey $\vartheta = \pi$ und $\psi = \frac{1}{2}\pi$, so haben wir:

$$\varphi = \tfrac{1}{2}\pi + arc\left(\sin = \frac{a}{d}\right),$$

welches gleich ist dem Bogen TBD, begriffen zwischen der Tangente ET und dem Durchmesser AD. Folglich ist der Punkt T der projicirte Ort des Punktes A, und TBD, der gegen das Auge concave Theil des Cylinders, ist die Projection des ganzen Halbkreises ABD. Dasselbe gilt von dem andern Halbkreise AtD, welcher auf tD projicirt wird. Die Dicke des Materials, aus welchem die Cylinderfläche gemacht ist, wird indefs ein kleines Stück beit T und t für das Auge verdecken.

(2) Wo auch das Auge sich befinde, erscheinen

ihm die Abtheilungen der projicirten Zeichnung sehr nahe von gleicher Breite, besonders gegen die Theile der Mitte hin. Denn da:

$$arc\left(sin = \frac{a\,sin\,\psi}{d}\right) = \frac{a\psi}{d} - \frac{a(d^2 - a^2)\psi^3}{6d^3} \text{ u. s. w.}$$

so haben wir, wenn wir das zweite und die folgenden Glieder, als offenbar sehr klein, vernachlässigen, ungemein nahe:

$$\varphi = \vartheta - \psi = \frac{a\psi}{d},$$

wo, wenn ϑ constant bleibt, φ sich differentialiter verändert, wie ψ es thut. Den gröfsten Einflufs hat die vernachlässigte Portion, wenn $d = a\sqrt{3}$, was daher die schlechteste Lage für die Beobachtung der Erscheinung ist.

(3) Bringt man das Auge *dicht* an den rotirenden Cylinder, so wird $d = a$ und $\varphi = \vartheta$, oder jede projicirte Abtheilung nimmt genau die Breite jeder wirklichen ein.

(4) Entfernt sich der Beobachter unendlich weit, so nähert sich $\frac{a}{d}$ seiner Gränze Null, und es wird $\varphi = \vartheta - \psi$ oder $\pi + \vartheta - \psi$, und φ variirt differentialiter wie ϑ. Die projicirten Abtheilungen werden also einander genau an Breite gleich seyn. Und da in dieser Projection alle auf dem *äufsern Kreis* befindlichen Abtheilungen genau auf einen *Halbkreis* projicirt werden, so werden alle gezeichneten Gegenstände bedeutend in der Breite vergröfsert, nahe in dem Verhältnifs 2:1 gegen ihre wirkliche Breite.

(5) Es können auch Gegenstände, welche mit denen auf dem Cylinder in Beziehung stehen, auf die entsprechenden Sectoren der Scheibe gezeichnet werden. Die Projectionen dieser Sectoren werden beträchtich gekrümmt, wenn sie sich ganz bis zum Mittelpunkt erstrecken. Die erzeugten Curven sind zwar im Ansehen den vom Dr.

Roget[1]) beobachteten ähnlich, indefs von einer ganz anderen Art. Es wird daher nicht überflüssig seyn, einige ihrer Eigenschaften anzugeben,

(α) Wenn $\psi = \pm\frac{\pi}{2}$, so giebt $u = \mp\frac{a}{\cos\vartheta}$ die beiden Punkte, wo die beiden Tangenten ET und Et gleichfalls *Tangenten* der Curve sind.

(β) Wenn $\psi = \vartheta$ oder $\pi + \vartheta$ wird $u = \infty$, während $\varphi = \pm arc\left(\sin = \frac{a \sin\vartheta}{d}\right)$, was zwei *Asymptoten* anzeigt, welche Tangenten sind, von E aus an den Kreis gelegt, dessen Radius ist $\sin\vartheta$.

(γ) Wenn $\varphi = 0$ oder $= \pi$, ist $u = -d$, $x = -d$ und $y = 0$, was einen *Knoten* bei E anzeigt.

Die ganze Curve hat demnach vier Arme hyperbolischer Art, von denen zwei eine doppelte Krümmung haben, gegebene Linien berühren, und dann umwenden, um für Linien, innerhalb jener, Asymptoten zu werden.

Wenn E in unendlicher Entfernung liegt, so werden die Curven einfacher, und es erhellt, zu welcher Familie sie gehören. Die einfachste von allen ist, wenn $\vartheta = \pm\pi$; diefs giebt $x = \frac{a \sin^2\psi}{\cos\psi}$, oder $a \sin\psi \tang\psi$ und $y = a \sin\psi$. Eliminirt man die Kreisfunctionen, so kommt: $x^2 = \frac{y^4}{a^2 - y^2}$, welche Gleichung eine auffallende Analogie mit der gemeinen Cissoide hat. In der That nehmen wir die Gleichung $x^2 = \frac{y^{n+2}}{a^n - y^n}$ als den Typus der Ciscoidenfamilie an, so ist die des *Diocles* von der ersten, die hier in Rede stehende von der zweiten Ordnung. Die allgemeine Polargleichung wird seyn:

$$u = \frac{a \cos^{\frac{2}{n}}\varphi}{\sin\varphi}.$$

Hieraus erhellt die unmittelbare Relation zwischen

1) Annalen, Bd. V S. 93.

den Cissoiden ersten und zweiten Grades. Denn da $u_1 = \frac{a\cos^2\varphi}{\sin\varphi}$ und $u_2 = \frac{a\cos\varphi}{\sin\varphi}$, so haben wir $u_1 = u_2 \cos\varphi$, oder der Radius vector (vom Scheitel aus) der Cissoide des Diocles ist gleich der entsprechenden Abscisse der optischen Cissoide (siehe Fig. 7 Taf. V).

Eine nicht sehr unähnliche Beziehung ist zwischen der letzteren und der Apollonischen Parabel vorhanden. Der Radius vector dieser Parabel (immer vom Scheitel aus genommen) ist $U = \frac{a\cos\varphi}{\sin^2\varphi}$, woraus $u_2 = U\sin\varphi$, d. h. der Radius vector der optischen Cissoide ist gleich der entsprechenden Ordinate der Parabel.

Nehmen wir:

$$x^m = \frac{y^{m+n}}{a^n \mp y^n} \text{ und } u_n = \frac{a\cos^{\frac{m}{n}}\varphi}{\sin\varphi(\sin^m\varphi \pm \cos^m\varphi)^{\frac{1}{n}}}$$

als allgemeineren Typus der Cissoiden, wie es:

$$x^m = \frac{y^{m+n}}{a^n} \text{ und } U_n = \frac{a\cos^{\frac{m}{n}}\varphi}{\sin^{\frac{m}{n}+1}\varphi}$$

für die Parabeln ist, so erhellt, dafs die Parabeln eine intermediäre Curvengattung zu den beiden Gattungen bilden, in welche die Cissoiden zerfallen. Diese Beziehung ist vergleichbar mit der, welche die gewöhnliche Parabel zu der Ellipse und Hyperbel besitzt, deren Scheitelgleichungen sind:

$$u = \frac{tc^2\cos\varphi}{t^2\sin^2\varphi \pm c^2\cos^2\varphi}$$

Doch diese Bemerkungen liegen aufserhalb des Zwecks der gegenwärtigen Notiz. Ich schliefse mit der Bemerkung, dafs die Gleichung $u^2 = a\cos\varphi$ ein viel leichteres Verfahren zum Zeichnen der zweiten Cissoide liefert als es durch die optische Entstehung angegeben wird.

LX. *Der Farbenkreisel von Busolt.*

Vorrichtungen, durch welche sektorenweis mit verschiedenen Farben bemalte Scheiben in schnelle Rotation um ihren Mittelpunkt versetzt werden, in der Absicht, die aus den wirbelnden Farben hervorgehende Mischung zu beobachten, sind unter dem Namen von Farbenkreiseln oder Farbenspindeln mehrfach beschrieben und als Beweismittel für oder gegen die Richtigkeit der Newton'schen Farbenlehre eben so oft in Anwendung gebracht.

Von diesen Farbenkreiseln wesentlich verschieden ist derjenige, welcher den Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes ausmacht, und von einem Dilettanten in Berlin, Herrn Busolt, ersonnen worden ist. Er hat nicht die vornehme Bestimmung, etwas über die Anzahl und Beschaffenheit der Grundfarben entscheiden zu sollen, sondern dient nur dazu, dem Auge den unterhaltenden Anblick eines sehr schönen und mannigfaltigen Farbenspiels zu gewähren, welches sich, wie die Gestalten im Kaleidoskop, momentan verändern läfst, und dabei fast immer mit einem höchst überraschenden Wechsel des Colorits verbunden ist. Diese Wirkung entspringt einfach daraus, dafs mittelst eines Kreisels nicht eine in Farbensektoren getheilte Scheibe zur Rotation gebracht wird, sondern eine gewisse Anzahl getrennter und verschieden gefärbter Flügel, deren Stellung gegeneinander durch eine kurze Berührung während des Rotirens so mannigfaltig als es der Zufall fügt verschoben werden kann. Das Phänomen fällt um so schöner aus, je länger die Flügel mit grofser Schnelligkeit in einer von jeder Schwankung freien Rotation erhalten werden, und deshalb bildet der Kreisel und die Vorrichtung, ihn in Umschwung zu versetzen, einen wesentlichen Theil des neuen Instruments. Nach

vielfältiger Erfahrung hält Hr. B. die folgende Einrichtung für am zweckmäfsigsten.

Was zunächst den Kreisel betrifft, den man, nebst einem Theil der zu seiner Handhabung dienenden Vorrichtung, in Fig. 9 Taf. V im Durchschnitt und in halber Gröfse seiner wirklichen Dimensionen abgebildet sieht, so ist derselbe aus einer dicken Scheibe und einer durch deren Mitte gesteckten Axe zusammengesetzt. Die Scheibe besteht aus einer Legirung von Zink und Blei, und wiegt für gewöhnlich fünf Pfund. Die konische Axe, von sehr trocknem und festem Holz verfertigt, ist stark in die Scheibe eingetrieben. Oben trägt sie einen Knopf und einen kleinen Ring, beide von Messing. Unten ist ein Stift aus nicht gehärtetem Stahl eingeschraubt, auf dessen fein abgerundeter Spitze der Kreisel rotirt.

Zur Hervorbringung der Rotation dient eine hanfene Schnur, die auf die Holzaxe gewickelt und mit freier Hand abgezogen wird. Um diesen Abzug mit Sicherheit zu bewerkstelligen, wird der Kreisel, nach Umwicklung mit der Schnur, in die Vorrichtung, Fig. 8 oder 9 Taf. V, eingehängt, welche mittelst Einschnitte in die eisernen Arme *d*, *d* den oberen und unteren metallischen Theil der Axe umschliefst. Die eisernen Arme *d*, *d* befinden sich an einem hölzernen Hebel *e*, *e*, welcher sich um die Axe *c* zwischen den Backen *b* auf und nieder bewegt. Mittelst der Axe *c* ist der Hebel *ee* mit der Schraubenzwinge *a* verbunden, welche durch die Schraube *s* fest an einen Tisch *tt* geschraubt ist.

Um den Kreisel in Rotation zu versetzen, befestigt man zunächst die Schraubenzwinge an dem Tisch, und zwar so, dafs der horizontal ruhende Hebel einen schiefen Winkel mit der Tischkante bildet, schiebt, wie es *ll*, Fig. 9, im Durchschnitt zeigt, unter den Hebel einen Porcellanteller, hängt den mit der Schnur umwickelten Kreisel in die Arme *d*, *d*, stemmt nun die linke Hand gegen den Hebel, und hält unmittelbar nach dem mit der rechten

Hand vollführten Abzuge den Kreisel so lange vom Eisen ab, bis die letztere Hand den Teller unter dem sich hebenden Hebel *ee* vorgeschoben hat.

Um den Kreisel nicht zu beschädigen, mufs man ihn vor dem Abzuge so nahe als möglich an den Rand des Tellers stellen. Diese, so wie die obige Vorsicht ist nicht nöthig, wenn man statt des Hebels *e* den *f*, Fig. 10, in die Schraubenzwinge einsetzt, die Schnur durch das Loch *g* nach unten zieht und die umwickelte Schnur von unten durchsteckt. Bei dieser Vorrichtung findet aber natürlich eine gröfsere Reibung statt; auch ist das Umwickeln bei der ersten Vorrichtung viel bequemer.

Um die Schnur, was wesentlich ist, so stark und rasch wie möglich abzuziehen, ist es gut das freie Ende derselben in einer Handhabe zu befestigen. Eben so wird die Kraft vermehrt, wenn man über die erste Lage von Windungen noch eine zweite von drei bis vier Windungen wickelt. Die Schnur mufs etwa einen halben Fufs kürzer seyn als die ausgespannten Arme messen, damit man sie in einem Zuge und noch zuletzt mit Kraft von der Axe abziehen könne. Zweckmäfsig ist eine dünne Peitschenschnur, weil sie da, wo die meiste Kraft erfordert wird, am dicksten ist.

Wenn Alles angegebenermafsen vorgerichtet ist und man die gehörige Uebung im Abziehen erlangt hat, macht der auf dem Teller in Rotation versetzte Kreisel, unbelastet, 60 Umdrehungen in der Secunde [1]), und behält

1) Die Ermittlung dieser Geschwindigkeit geschah folgendermafsen. Eine kleine Spule oder Spindel, deren Axe eine Schraube hatte, wurde in das im Kopf des Kreisels befindliche Gewinde eingeschraubt, dann der Kreisel in Rotation versetzt, und das Ende eines dünnen Seidenfadens, der auf eine leicht sich drehende Spule aufgewickelt war, um die Spindel des Kreisels festgeschlungen. Die Zahl der Umwicklungen des Seidenfadens in einer bestimmten Secundenzahl gab dann die Rotationsgeschwindigkeit. Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens wurde stets das nämliche Resultat erhalten.

diese Bewegung 45 Minuten lang mit solcher Regelmäfsigkeit, dafs die Axe fast unbeweglich erscheint. Ein Kreisel von etwas gröfserer Dimension, als zuvor angegeben wurde, erhielt sich gar eine ganze Stunde lang in Rotation. Hat die Scheibe aber mehr als 6 Pfund Gewicht, so entsteht leicht ein Mifsverhältnifs zwischen der Kraft des Arms und der zu überwindenden Last, weshalb dann der Abzug nicht mehr in einem Moment ausgeführt werden kann. Hr. B. hat diefs namentlich bei einem 8pfündigen Kreisel bestätigt gefunden. Kleinere Kreisel, bis zu einem halben Pfunde schwer, sind übrigens, aus einem Handgriff gezogen, verhältnifsmäfsig schon sehr brauchbar zu vorliegendem Zweck.

Um nun das Farbenspiel zu erzeugen, verschafft man sich eine Reihe dünner Pappscheiben von verschiedener, aber gleichförmiger Farbe, und eben so eine Anzahl verschieden gefärbter Flügel von der Gestalt *kk*, Fig. 11 Taf. V. Die Scheiben können zur vermehrten Mannigfaltigkeit auch wie in *i*, Fig. 11, mit einer Goldleiste beklebt seyn, und müssen, gleich den Flügeln, in der Mitte ein Loch haben, durch welches die Axe des Kegels so eben frei hindurchgeht. Nachdem der Kreisel auf dem Teller zur freien Rotation gebracht ist, läfst man zunächst eine der Scheiben und dann nach und nach einen oder mehre der Flügel sanft über die Axe auf den Kreisel herabfallen. Die einfarbige Scheibe bildet den Grund des Phänomens, die Abstufungen der Farben werden durch die darauf gelegten Flügel hervorgebracht. Ist z. B. die Scheibe weifs und ein schwarzer Flügel auf dieselbe niedergelassen, so erhält man vom Umfange zum Mittelpunkt alle Nüanzen vom reinsten Weifs bis zum dunkeln Schwarz. Hat man mehre Flügel, z. B. rothe, blaue, gelbe auf die Scheibe herabgelassen und man will eine Veränderung der daraus entstandenen Farbenmischung bewirken, so berührt man die Flügel seitwärts mit einer Feder oder einem Stück Kautschuck (nicht mit

einem Finger, weil man sich dabei, wegen der Schnelligkeit und Gewalt des Kreisels, leicht sehr unangenehm verletzen kann); dadurch verschieben sich die Flügel ein wenig, und es entsteht plötzlich ein Wechsel im Colorit, von dessen Schönheit man sich ohne eigene Anschauung des Phänomens keinen richtigen Begriff machen kann. Besonders auffallend ist es, wenn sich diefs Phänomen pausenweis von selbst einstellt, was der Fall ist, wenn die Flügel, wegen zu grofsen Durchmessers ihrer Oeffnungen, ein wenig excentrisch schwingen. Ueberhaupt erscheint jede einzelne Farbe während der Rotation viel lebhafter und schöner als bei Ruhe; wovon man sich durch blofse Anwendugg einer einfarbigen Scheibe leicht überzeugen kann. Sollen die Flügel sich nur mit der Schnelligkeit des Kreisels drehen, so schiebt man auf den unteren Theil der Axe eine Pergamentröhre, welche auch das schnelle Ausreiben der ledernen Ringe, mit denen, der gröfseren Dauerhaftigkeit wegen, die Oeffnungen der Scheiben und Flügel versehen sind, verhindert. Statt der Flügel kann man auch farbige Pappringe, wie *mm*, Fig. 12, nehmen [1]); wenn deren Oeffnung in der Mitte einen gröfseren Durchmesser als die Axe des Kreisels hat, so rotiren sie excentrisch, was die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen erhöht. Auch Metallringe, z. B. Siegelringe und dergleichen Gegenstände, lassen sich, über den Knopf der Kreiselaxe gehängt, zur excentrischen Rotation bringen.

Die Leichtigkeit und Sicherheit, mit der man den Kreisel auf länger als drei Viertelstunden in eine rasche Rotation versetzen kann, macht die beschriebene Vorrichtung auch zu andern physikalischen Zwecken brauchbar, und besonders ist der rotirende Kreisel geeignet verschiedene Sätze aus der Mechanik zu erläutern. Wir erinnern hiebei nur an Bohnenberger's Maschine zur Er-

1) Scheibe, Flügel und Ring sind in Fig. 11 und 12 im Viertel der wirklichen Dimensionen gezeichnet.

läuterung der Erdumdrehung (Gilb. Ann. Bd. LX S. 60) und an Troughton's Anwendung, drehender Kreisel zu künstlichen Horizonten (Ann. Bd. XIV S. 57).

LXI. *Princip und Construction des Actinometers.*

(Bericht von einem Vortrage des Hrn. Herschel in der Versammlung britischer Naturforscher zu Cambridge.)

Diefs Instrument ist von J. F. W. Herschel erfunden, um in jedem Augenblick die directe Wärmkraft der Sonne zu messen.

Bei den gewöhnlichen Methoden, die Wärmkraft der Sonne zu schätzen, wird dieselbe in Gleichgewicht gesetzt mit dem abkühlenden Einflufs äufserer Ursachen, und die Erhöhung der Temperatur eines den Sonnenstrahlen ausgesetzten Körpers (gewöhnlich eines Thermometers) bis zu dem Punkt, wo sie sich im Gleichgewicht erhält, wird aufgezeichnet und als ein Maafs des Erwärmungsvermögens der Sonne angesehen. Allein das Princip eines solchen Verfahrens ist offenbar fehlerhaft: Die stillstehende Temperatur ist eben so gut ein Maafs der erkältenden als der erwärmenden Einflüsse, ist in der That weder ein Maafs der einen noch der andern. Dieser Vorwurf trifft alle *statischen* Messungen *dynamischer* Wirkungen, wenn man diefs Wort im allgemeinen Sinne nimmt zur Bezeichnung von Fällen, wo eine *Kraft* in ihre unmittelbare Wirkung umgewandelt und durch eine solche Umwandlung erschöpft wird.

Das Actinometer beabsichtigt ein dynamisches Maafs der Sonnenstrahlen zu liefern, d. h. ein Maafs, bei welchem die Wärmemenge, die in einer Secunde oder in einer gegebenen unendlich kleinen Zeit von einer gege-

benen, direct der Sonne ausgesetzten Fläche aufgenommen wird, der Gegenstand der Messung ist. Das Instrument an sich ist nichts anderes als ein Thermometer mit sehr grofsem cylindrischen Behälter und einer Skale von grofsen Abtheilungen, so dafs der kleinst mögliche Temperaturanwuchs deutlich mefsbar ist. Dem gemäfs ist die Skale nicht in Grade getheilt, sondern in willkührliche gleiche Theile; und da eine sehr geringe Temperaturerhöhung hinreicht, die Röhre ganz mit der Flüssigkeit zu füllen, so ist das Gefäfs mit einer Schraube versehen, durch deren Herunterlassen man den Raumgehalt desselben vergröfsern und das Instrument wieder zum Ablesen fähig machen kann. Das Gefäfs ist von farblosem Glase und gefüllt mit einer intensiv blauen Flüssigkeit. Die Wärmestrahlen dringen in das Innere dieser Flüssigkeit, und werden in einer gewissen Tiefe innerhalb des Gefäfses absorbirt, so dafs die Flüssigkeit *von Innen* erwärmt wird, und die *gesammten* Wärmestrahlen (nicht aufgehalten durch das Glas) auf die Ausdehnung der Contenta verwendet und durch die Ausübung dieser Wirkung ausgelöscht werden.

Um mit dem Actinometer eine Beobachtung zu machen, mufs man es erstlich eine Minute lang frei im Schatten aufhängen und die Veränderung seines Standes aufzeichnen, dann eben so lang dem Sonnenschein aussetzen, und wieder die Veränderung des Standes bemerken; endlich abermals, wie vorhin, die Ablesung im Schatten wiederholen. Das Mittel aus den beiden Variationen im Schatten, wird von der Variation im Sonnenschein abgezogen. Der Ueberschufs giebt die von den Sonnenstrahlen *in der Minute* bewirkte Ausdehnung; die abgezogene Gröfse ist die Wirkung anderer in der Zeit thätiger Ursachen. Vieljährige Erfahrung und wiederholte Versuche, unter einer grofsen Mannigfaltigkeit von Umständen angestellt, haben bewiesen, dafs man sich ganz auf die Angaben dieses Instruments verlassen kann, und dafs es un-

gemein empfindlich ist. Es ist von Hrn. Herschel, seinem Erfinder, auf dem Puy de Dome gebraucht, im unvollkommenen Zustande auch von ihm auf dem Aetna, so wie im vervollkommten Zustande eben daselbst späterhin von Hrn. Lunn, ferner von Hrn. Nicollet und vom Prof. Forbes auf den Schweizer Alpen. Bei einer Reihe von Versuchen über die Wärme-Absorption des Glases, einer anderen über die Reflexionskraft metallischer und anderer polirter Flächen, so wie noch einer andern zur Ermittlung des Verhältnisses der Zu- und Abnahme der Sonnenstrahlung während des ganzen Tages, vom Aufgang bis zum Untergang der Sonne, zeigte es sich von grofser Brauchbarkeit [1]).

Hr. Herschel theilte auch einige vom Prof. Forbes mit dem Actinometer erhaltenen Resultate über die Schwächung der Sonnenstrahlen beim Durchgang durch die Atmosphäre mit. Er bestimmte ferner durch directe Vergleichung zweier Instrumente den in diese Resultate zu setzenden Grad von Zutrauen, wornach nach Versuchen, die Prof. Forbes auf der Sternwarte zu Paris angestellt, für den wahrscheinlichen Fehler unter günstigen Umständen, nicht mehr als $\frac{1}{100}$ des Gesammt-Effects der Irradiation hervorzugehen scheint. Der beachtenswertheste Punkt, derjenige, über welchen jetzt zum ersten Male genau vergleichende Versuche angestellt worden sind, ist jedoch die numerische Schätzung des Intensitätsverlustes, den die strahlende Wärme beim Durchgange durch eine Schicht der Atmosphäre von bestimmter Dicke erleidet. Von zwanzig Reihen, deren jede aus mehren (oft *vielen*) einzelnen Vergleichungen bestand, beobachtet unter günstigen Umständen von Prof. Forbes mit Hülfe des Prof. Kämtz aus *Halle*, auf dem Gipfel und am Fuſs des Faulhorn, eines hohen Berges im Berner Oberlande,

1) Das Actinometer, wie es Hr. Herschel anwandte, wird verfertigt und verkauft vom Optiker Robinson, Devonshire-street, Portland-place, London.

gab es nicht eine, die nicht eine Abnahme der erwähnten Wärme angezeigt hätte. Der Höhenunterschied der Stationen, wo gleichzeitige Beobachtungen gemacht wurden, ging von 5000 bis nahe zu 7000 englischen Fuſs, und die Beobachtungen wurden an verschiedenen Tagen, und an verschiedenen Stunden desselben Tages angestellt. Prof. Forbes hat seine Beobachtungen noch nicht alle reducirt; allein aus angenäherten Zahlen, die er Herrn Herschel mitgetheilt, geht hervor, daſs selbst bei heiterstem Wetter (bei welchem allein diese Versuche angestellt wurden) die Kraft der Sonnenstrahlen beim Durchgang durch eine 6000 Fuſs hohe Säule der reinsten Luft um ungefähr ein *Fünftel* vermindert wird. (*Report of the third Meeting of the British Association for the Advancement of Science, held at Cambridge* 1833, *p.* 379).

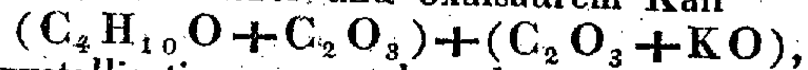
LXII. *Ueber die Aetheroxalsäure.*

Da die Existenz der Aetheroxalsäure (Oxalweinsäure) neuerdings zweifelhaft geworden ist, so dürfte folgende Notiz nicht ohne Interesse seyn. Sie ist entlehnt aus Mitscherlich's Lehrbuch, S. 644 und 669.

Löst man Oxaläther in wasserfreiem Alkohol auf und setzt so viel von einer Auflösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol hinzu als nöthig ist, um die Hälfte der Oxalsäure durch Kali zu sättigen, so fällt aus der Auflösung ein Salz in krystallinischen Schuppen heraus, welches fast ganz unlöslich in wasserfreiem Alkohol ist. Durch Filtriren und Auswaschen mit wasserfreiem Alkohol erhält man es rein. Es ist in Wasser leicht löslich und aus der wäſsrigen Auflösung nur schwierig daraus krystallisirt zu erhalten.

Setzt man Kali oder eine andere sauerstoffhaltige Base in Ueberschuſs zu Oxaläther oder oxaläthersauren Salzen, so werden ein oxalsaures Salz und Alkohol gebildet.

Das ätheroxalsaure Kali kann bis 100° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Die Zusammensetzung desselben wurde ermittelt, indem die durch Zersetzung gebildete Oxalsäure mit Kalk verbunden und das Kali aus dem beim Glühen des Salzes erhaltenen kohlensauren Kali bestimmt wurde. Daraus ergab sich, dafs das Salz aus Oxaläther und oxalsaurem Kali



$$(C_4H_{10}O+C_2O_3)+(C_2O_3+KO),$$

ohne Krystallisationswasser bestehe.

Löst man dieses Salz in Alkohol auf, dem man so viel Wasser hinzugesetzt hat, dafs er es reichlich auflöst, so kann man zuerst das beigemengte oxalsaure Kali, welches in dem verdünnten Alkohol, der das ätheroxalsaure auflöst, nicht löslich ist, durch Filtriren, und nachher das Kali mittelst Schwefelsäure als schwefelsaures Kali trennen. Die mit Wasser verdünnte Auflösung der Säure kann man mit kohlensaurem Baryt oder Kalk versetzen, und daraus ätheroxalsaure Salze darstellen, welche, wenn man die Auflösung derselben im Wasserbade abdampfen läfst, aus der syrupsdicken Auflösung herauskrystallisiren. Das Barytsalz kann man durch Schwefelsäure zerlegen und so die Säure rein abscheiden.

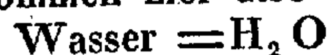
Versucht man die Säure an andere Basen, z. B. an Kupferoxyd, zu binden, so zerlegt sie sich, indem oxalsaures Kupferoxyd gebildet wird. Eine ähnliche Zerlegung findet statt, wenn man ätheroxalsaures Kali mit Auflösungen verschiedener Metallsalze, z. B. schwefelsaurem Kupferoxyd, Manganoxydul, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder essigsaurem Bleioxyd versetzt, die Auflösungen erwärmt und eine Zeit lang stehen läfst. Kocht man eine Auflösung von ätheroxalsaurem Kali und salzsaurem Kalk, so bildet sich gleichfalls oxalsaurer Kalk.

Versucht man die Auflösung der Aetheroxalsäure zu concentriren, durch Abdampfen entweder im Wasserbade oder unter der Luftpumpe, so zersetzt sie sich, und es bleibt, wenn alles Wasser verdampft ist, reine Oxalsäure in Krystallen zurück, so dafs man, wenn man sie mit kohlensaurem Kalk versetzt, kein lösliches Salz mehr enthält.

Setzt man zu einer Auflösung von Oxaläther und Alkohol vorsichtig Ammoniak in kleinen Mengen hinzu, bis ein Niederschlag, welcher Oxamid ist, sich zu bilden anfängt, so ist in der Auflösung eine eigenthümliche Ver-

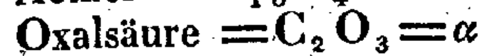
bindung enthalten, von der man einen Theil, wenn man sie stehen läfst, den andern, wenn man sie abdampft, in grofsen und schönen Krystallen erhält. Mit verschiedenen Salzen, z. B. mit essigsaurem Bleioxyd gekocht, womit ätheroxalsaures Kali einen Niederschlag giebt, in dem die Aetheroxalsäure sich zerlegt und oxalsaures Blei gebildet wird, giebt sie keinen Niederschlag. Ihre Zusammensetzung findet man, wenn man sie mit Kupferoxyd verbrennt oder mit Ammoniak in Ueberschufs übergiefst, im letzteren Fall aus dem Gewicht des entstandenen Oxamids. Sie ist: $C_6 H_9 O_2 N_2$.

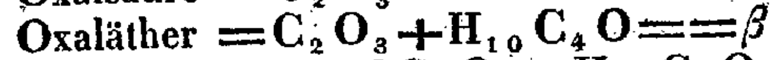
Die letztere Verbindung ist die, welche Dumas *Oxamethan* nennt, und als bestehend aus Oxaläther und Oxamid ansieht (Ann. Bd. XXXI S. 650) [1]. Recapitulirt, kommen hier also folgende Verbindungen in Betracht:

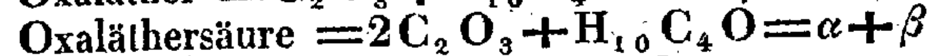

Wasser $= H_2 O$

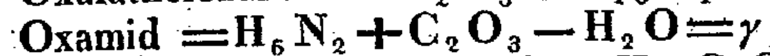

Ammoniak $= H_6 N_2$

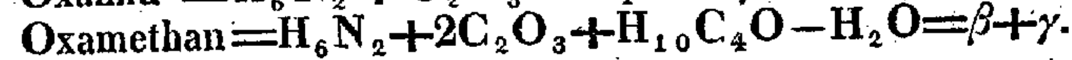

Aether $= H_{10} C_4 O$


Oxalsäure $= C_2 O_3 = \alpha$


Oxaläther $= C_2 O_3 + H_{10} C_4 O = \beta$


Oxalläthersäure $= 2 C_2 O_3 + H_{10} C_4 O = \alpha + \beta$


Oxamid $= H_6 N_2 + C_2 O_3 - H_2 O = \gamma$


Oxamethan $= H_6 N_2 + 2 C_2 O_3 + H_{10} C_4 O - H_2 O = \beta + \gamma$.

Nachweis zu den Kupfertafeln.

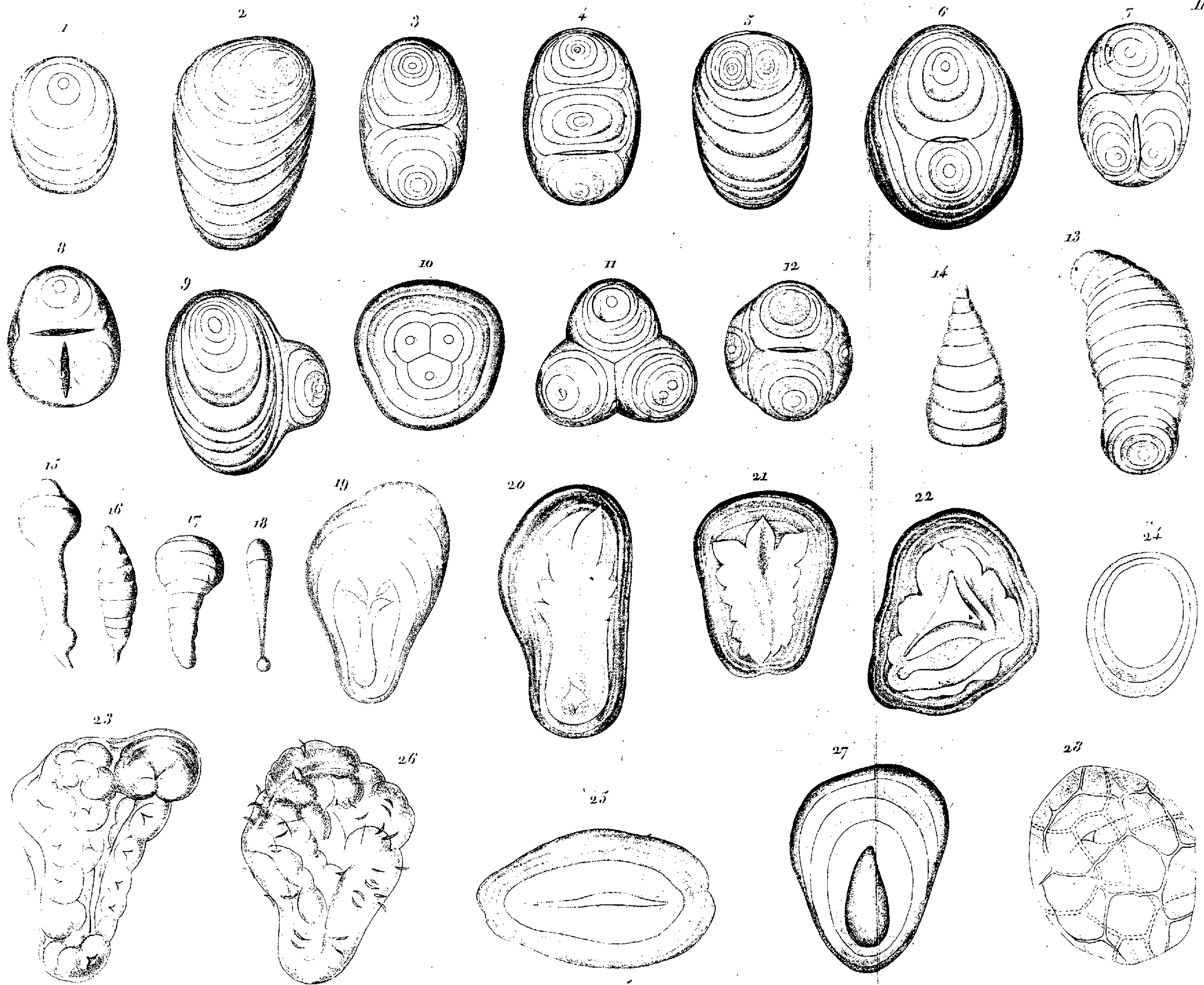
Taf. I und II S. 129 bis 160 Fritzsche.
Taf. III Fig. 1 bis 9 Faraday, S. 401. Fig. 10 bis 12 Ritchie, S. 530.
Taf. IV Fritzsche, S. 481.
Taf. V Fig. 1 Bischoff, S. 242. — Fig. 2 bis 4 Mohr, S. 476. — Fig. 5 S. 639. — Fig. 6 und 7 Horner, S. 651. — Fig. 8 bis 12 Busolt, S. 656. — Fig. 13 bis 18 Plateau, S. 543.

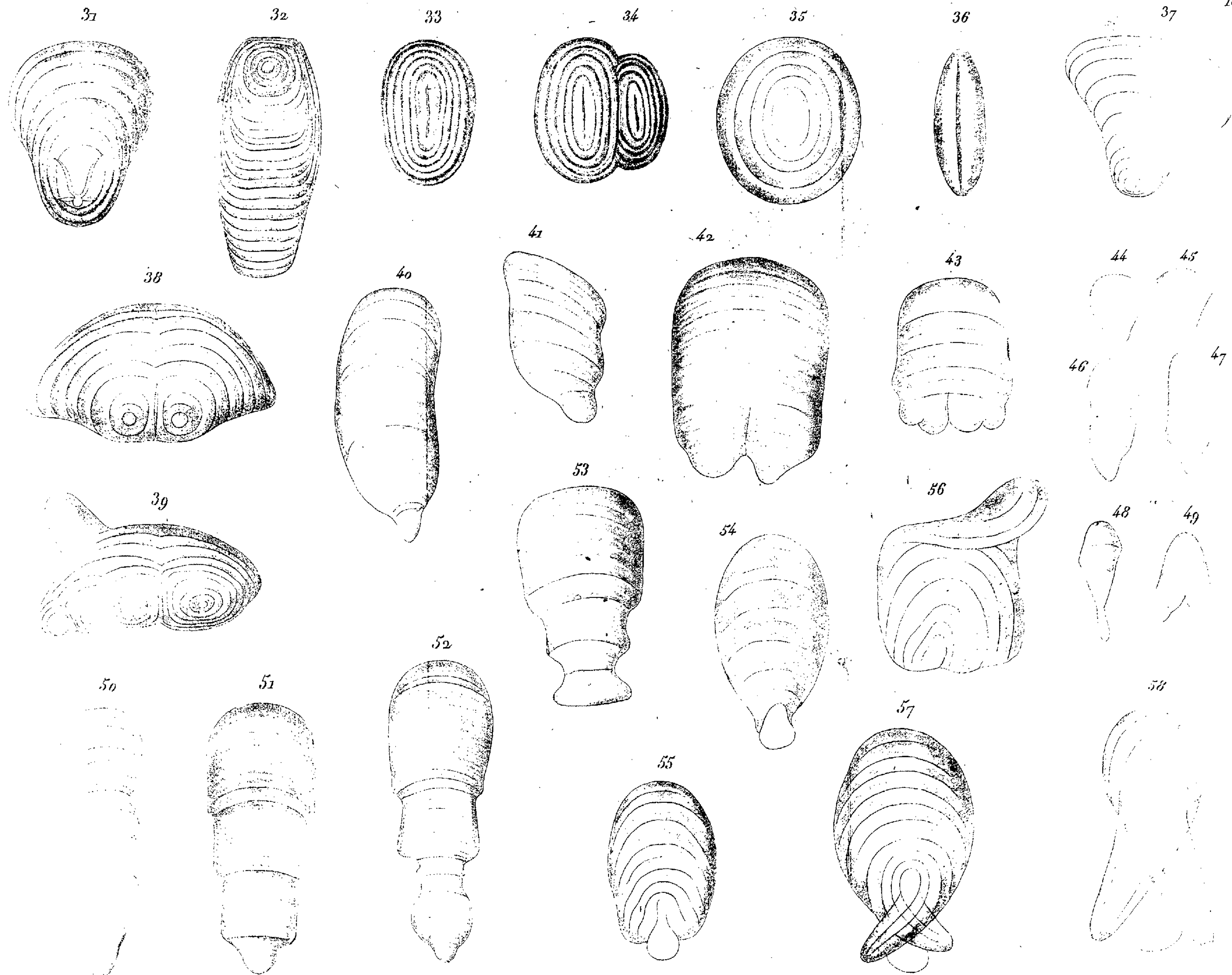
Die Aufsätze zu Taf. II Fig. 9 bis 11 und Taf. III Fig. 1 bis 18 des Bandes XXXI mufsten für den Band XXXIII zurückgesetzt werden.

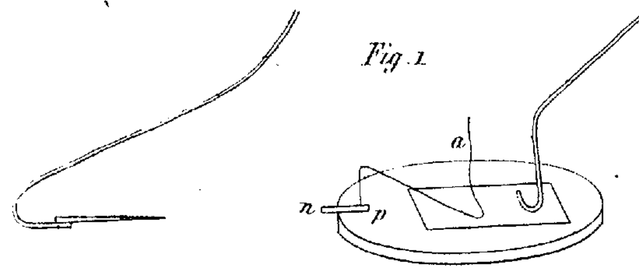
---

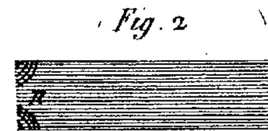
1) Die daselbst, S. 649, angeführte Analyse No. II würde indefs, wie Liebig bemerkt (Ann. d. Pharm. X S. 294), die Formel geben: $H_6 N_2 + 2 C_2 O_3 + C_2 H_5$.

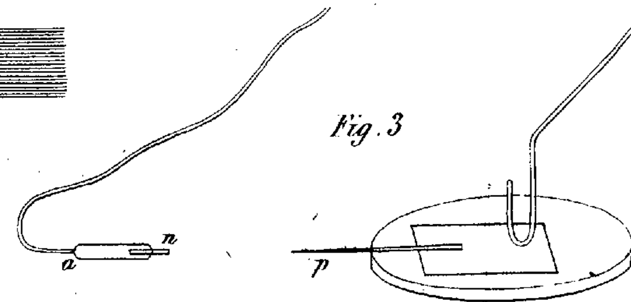
Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

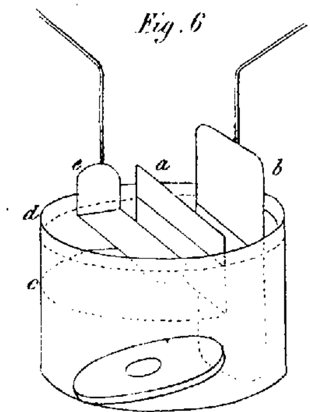

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
24
23
26
25
27
28

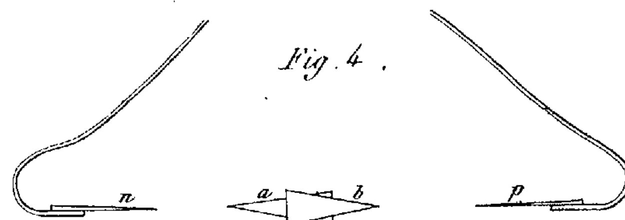

31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58

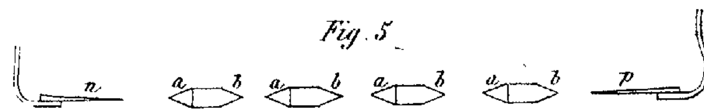

Fig. 1
a
n
p

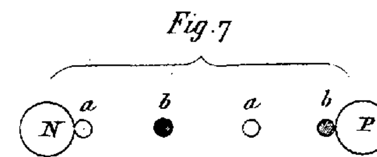

Fig. 2

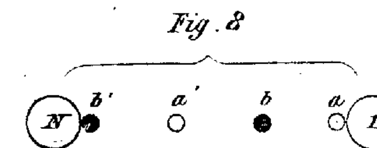

Fig. 3
a
n
p

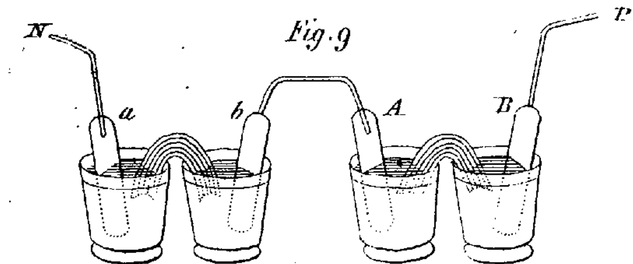

Fig. 6
a
b
c
d
e

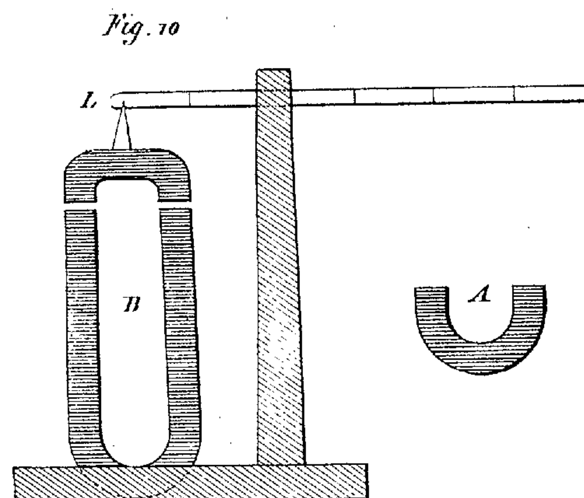

Fig. 4
n
a
b
p

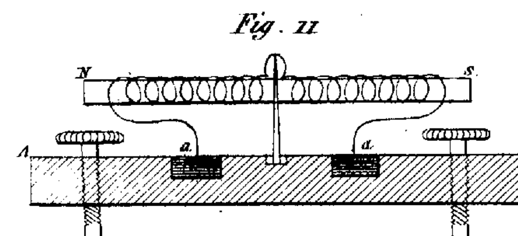

Fig. 5
n
a b
a b
a b
a b
p

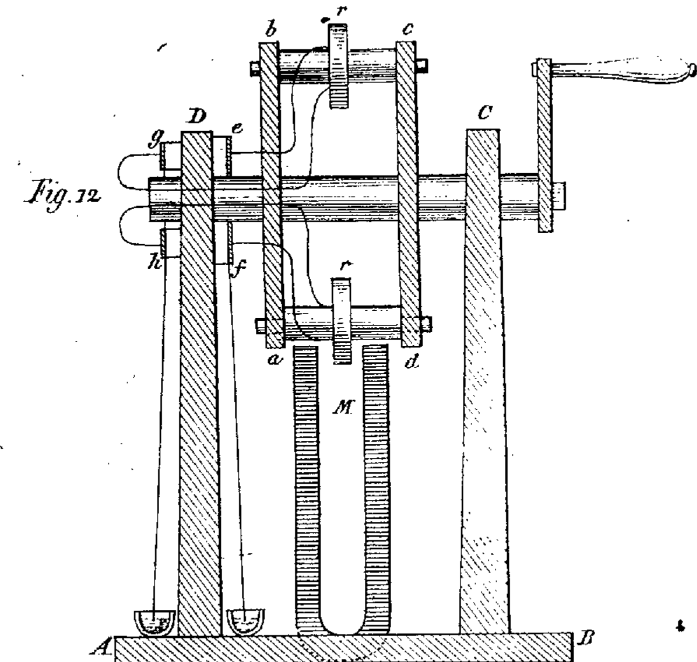

Fig. 7
N
a
b
a
b
P

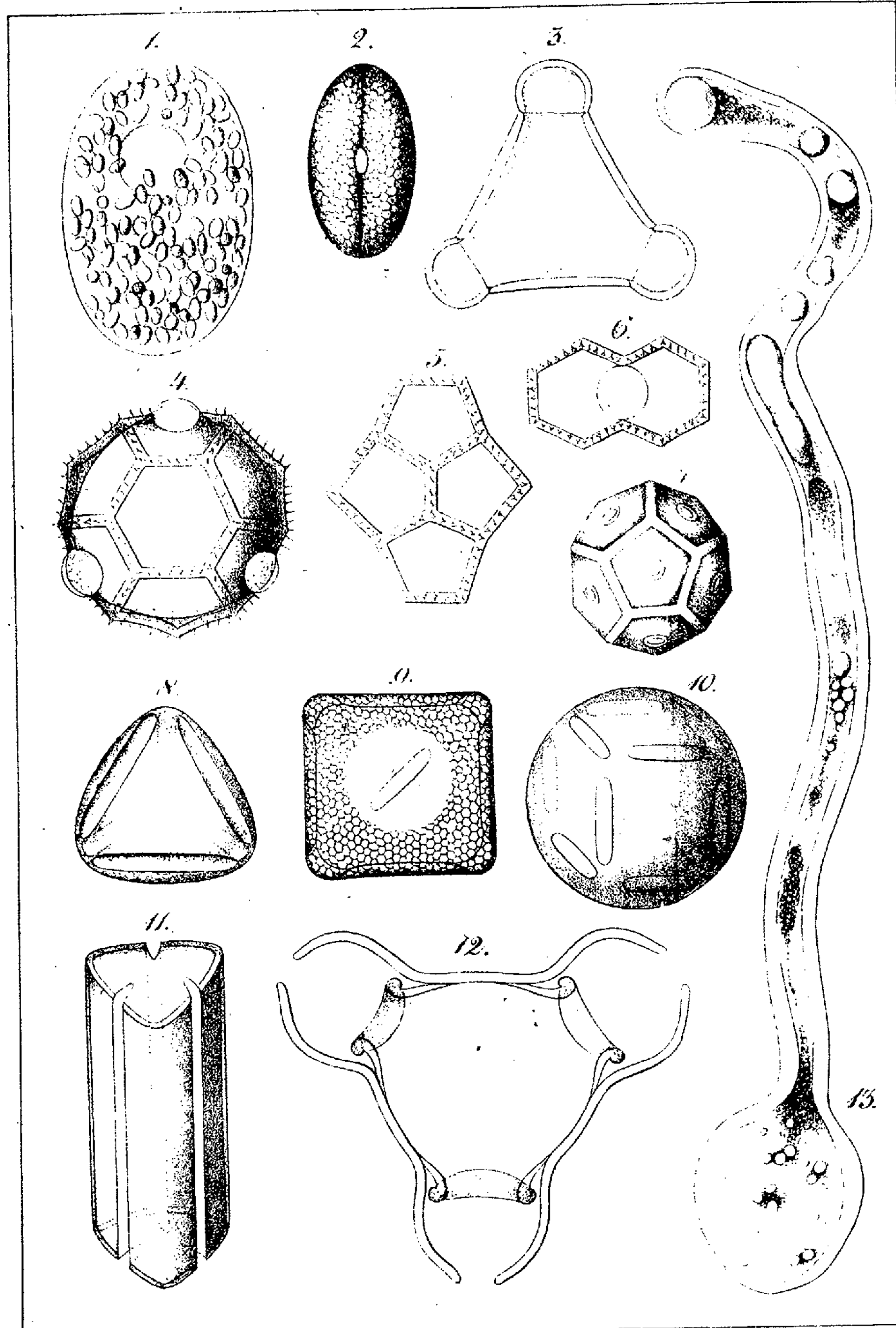

Fig. 8
N
b'
a'
b
a
P


Fig. 9
N
a
b
A
B
P


Fig. 10
L
B
A


Fig. 11
N
S
A
a
a
B


Fig. 12
b
r
c
D
e
g
C
h
f
r
a
d
M
A
B



C. F. Schmidt lith:

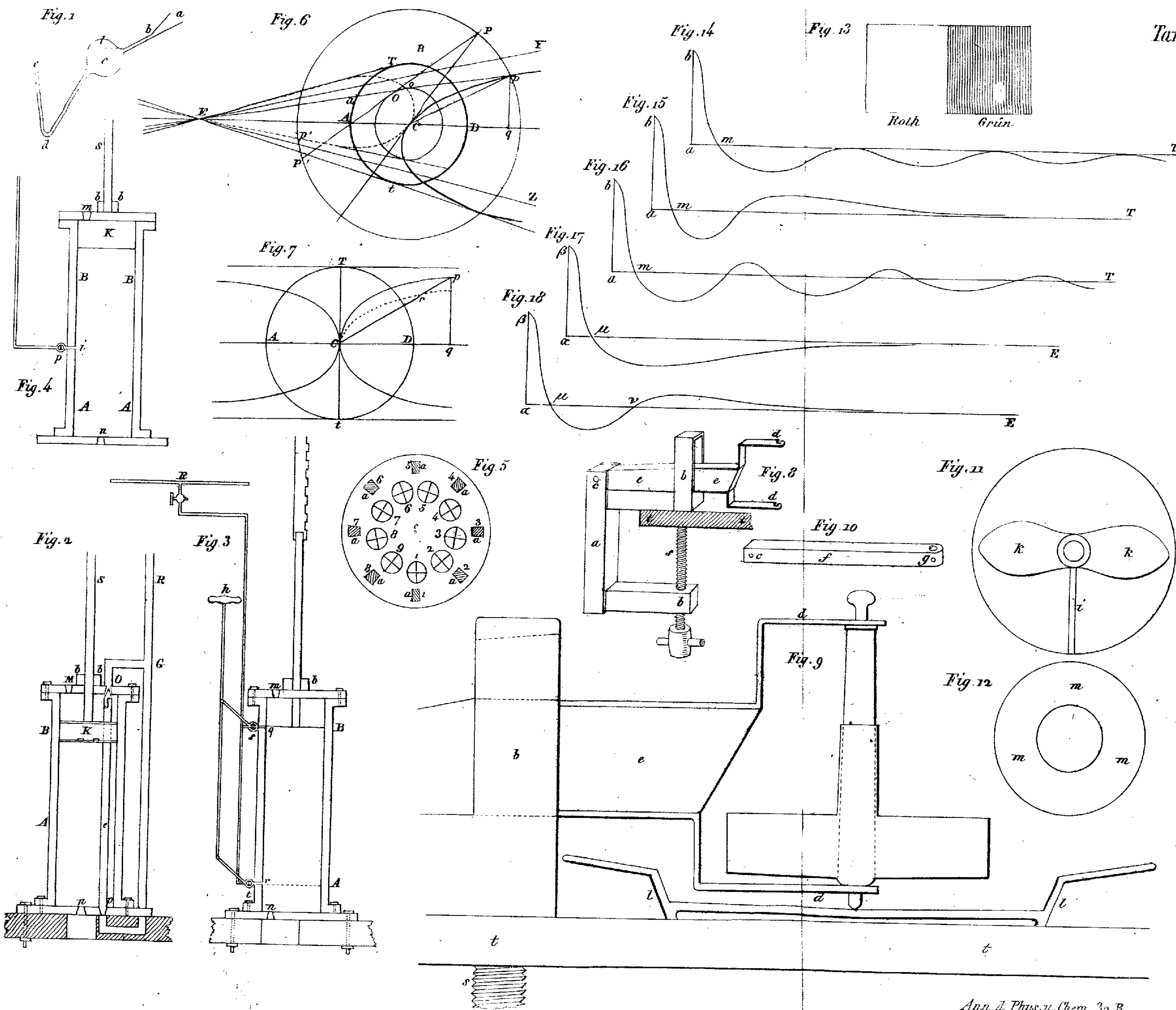


Fig. 1
Fig. 2
Fig. 3
Fig. 4
Fig. 5
Fig. 6
Fig. 7
Fig. 8
Fig. 9
Fig. 10
Fig. 11
Fig. 12
Fig. 13
Roth
Grün
Fig. 14
Fig. 15
Fig. 16
Fig. 17
Fig. 18